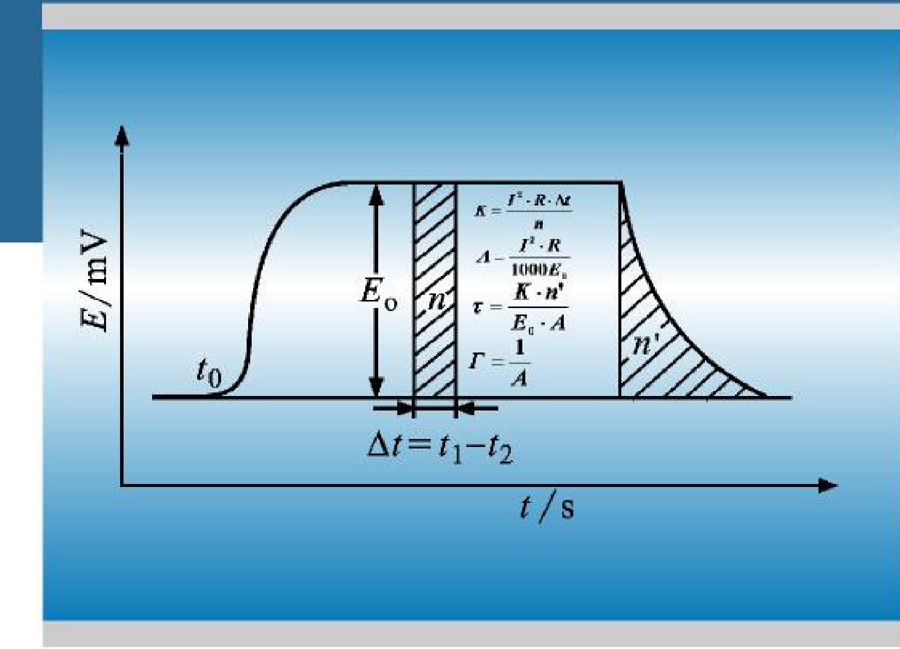
现代化学基础丛书 25

量热学基础与应用

胡荣祖　赵凤起
高红旭　宋纪蓉　主编



科学出版社

现代化学基础丛书　25

量热学基础与应用

胡荣祖　赵凤起　高红旭　宋纪蓉　主编

科学出版社

北京

内 容 简 介

本书以热效应准确度量和热动谱定量描述、解析与应用为主线,汇集了近 70 年来国内外量热学研究的学术成果。全书共 24 章,阐述了微量热学的技术基础——热电效应,量热原理,基线移位后热动谱峰面积的计算,热导式微热量计的性能检定,量热系统的可靠性,热动力学的基础理论,溶解/反应过程的动力学和热力学,熔化/凝固过程热流曲线的分析方法,热化学循环的设计,聚合/生成/稀释/结晶/生物代谢/振荡反应热动谱的解析和参数的数值计算,正负离子水合焓的估算,热力学参量比热容和热物性参量热导率的测定方法,热爆炸临界温度、热点起爆临界温度、撞击感度(特性落高)、放热系统热感度的估算,含能材料对爆轰区热作用的温度响应,小药量含能材料热安全性的评估。书中还编入了 303 道源自最新文献的习题,书末附有简明答案。

本书可作为高校物理化学、化学热力学、物理无机/物理有机化学、材料物理化学专业的硕士研究生和博士研究生的教材,也可供科研院所的科技工作者及从事热化学、热力学、热分析研究的专业科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

量热学基础与应用/胡荣祖等主编.—北京:科学出版社,2011

(现代化学基础丛书 *25*/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-032479-5

Ⅰ.①量… Ⅱ.①胡… Ⅲ.①量热学-基本知识 Ⅳ.①O551.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 202463 号

责任编辑:杨 震 周 强 杨 然/责任校对:刘亚琦 钟 洋 张怡君

责任印制:钱玉芬/封面设计:陈 敬

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011 年 10 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2011 年 10 月第一次印刷 印张:41 3/4

印数:1—2 200 字数:837 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的1687年作为近代科学的诞生日，仅300多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是20世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成DDT开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把20世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了20世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在21世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在20世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

《量热学基础与应用》编委会

前　　言

量热学的研究目的在于准确度量反应热效应($\Delta H_m^{\ominus}$)、定量描述热产生函数$W(t)$(温度 T=constant)和$W[T(t)]$($T=T_0+\beta t$,β=constant),确定其遵循的最概然机理函数 $f(\alpha)$,求出热动力学参数,提出模拟热动(TK)曲线的反应速率$\frac{dH}{dt}$表达式,得出比热容和导热率随温度变化的表达式,为新型材料稳定性、相容性和热安全性的判定,工业纯化、结晶、转晶、熔融、浇注、凝固最佳生产工艺条件的确定,以及反应物或产物标准摩尔生成焓的计算提供科学依据。

本书的写作始于2007年,其素材源自西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室微量热课题组的研究报告和编著者从事微量热学研究,跟踪、消化、验算国内外热化学研究学术成果的演算笔记。由于编著者一直从事含能材料(EMs)微量热学性能检测方法及应用研究,曾在该领域获省部级科技进步奖一等奖1项、二等奖4项、三等奖6项和多篇省级自然科学优秀论文奖,所以这方面的科研成果构成了本书的若干章节。

本书共24章,以热效应的准确度量、热动谱的定量描述、解析及应用为贯穿全书的主线,分别就:①微量热学的技术基础——热电效应和量热原理;②基线移位后热动谱峰面积的计算;③热导式微热量计性能及技术指标的检定;④量热系统的可靠性检验;⑤热动力学的基础理论;⑥溶解/反应过程的动力学和热力学;⑦熔化/凝固过程热流曲线的分析方法;⑧实施热化学循环的原则;⑨聚合/生成反应热动谱的解析;⑩稀释/结晶动力学;⑪水合焓的估算和环脲化合物的吸湿/水解过程热行为;⑫细菌生长过程热动谱的解析;⑬振荡反应热动谱的解析;⑭微量热法测材料的比热容;⑮微量热法测固体材料的热导率;⑯DSC法测固体材料的热导率;⑰瞬时热流法测液体的热导率;⑱热分析动力学方程;⑲非等温条件下热爆炸临界温度的估算方法;⑳含能材料热点起爆临界温度的估算;㉑含能材料撞击感度(特性落高,H_{50})的估算;㉒放热系统热感度的估算;㉓含能材料在爆轰区热作用下的温度响应;㉔小药量含能材料热安全性判据等做一些讨论,并未企图对量热学及其应用作全面的介绍。

为了便于读者尽快求知、释疑、引据,并了解我国学者的工作,书中对基础理论模型作了尽可能详细的数学推导,专门强调了我国学者的贡献,如四川大学邓郁教授、曾宪诚教授关于热动力学的基础理论和研究方法的工作,武汉大学屈松生教授、刘义教授关于热化学循环、生物热化学研究的工作,曲阜师范大学张洪林教授

关于振荡反应热动力学的研究工作。

为了巩固、加深、牢记所学知识，理清知识脉络，引发新思，开拓思路，拓展视野，触类旁通，通过读书、上网查资料、编程等手段培养科学思维方法和分析问题、解决问题的能力，各章均附有源自最新文献而编写的习题，书末附有简明参考答案，供师生参考。

我们与中国工程物理研究院西南化工材料研究所的楚士晋研究员、陈学林研究员，中国科学院青海盐湖所的高世扬教授、夏树屏教授、李军博士，曾进行过成功而愉快的合作研究，书中包含了这部分合作成果，在本研究方向先后获得博士学位的张同来、宋纪蓉、张教强、高红旭、薛亮等同志，以及先后获得硕士学位的杨得锁、李楠、孟子晖、刘金河、刘蓉等同志，都在微量热学研究中获得一定成绩，对本书的问世做出了重要贡献，在此向他们表示感谢。

本书编委成员中，绝大多数是从事材料热化学研究工作的大学教授、副教授和具有硕士、博士学位的科技工作者，本书内容的充实、完善及再版任务就落在他们身上，我们期待这一天的到来。

本书能够顺利问世应感谢西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室的资助和科学出版社的编辑同志们，他们为此付出了辛勤的劳动。

最后本书的编著者们十分殷切期望这本书问世后能得到来自同行们的批评与帮助。

胡荣祖　赵凤起　高红旭

2010 年 12 月

于西安近代化学研究所火炸药燃烧国防科技重点实验室

符号和缩写说明

A——指前因子(s^{-1})或热功率常数($mW \cdot mV^{-1}$)或热流曲线峰面积(字或 mm^2 或 $\mu V \cdot s$)

A_a——表观指前因子(s^{-1})

A_o——非 Arrhenius 速率常数表达式中的指前因子(s^{-1})

A^L_{DM}——摩尔焓的 Debye-Hüuckel 常数

A、B、C——各种物质

c——热容($J \cdot K^{-1}$)或蓄热系数($J \cdot m^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1/2}$)

C_A——A 的浓度

C_p——等压比热($J \cdot g^{-1}$)或等压比热容($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C_{p,m}$——等压摩尔热容($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C^{\ominus}_{p,m}$——标准等压摩尔热容($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

$C^{\neq}$——活化复合物

D——溶液密度($g \cdot cm^{-3}$)

DSC——差示扫描量热法

DTG——微分热重法

D'——量热体系热不平衡系数(s)

d——微分

d——直径(mm)

E——活化能($J \cdot mol^{-1}$)或热电势(μV)

E_a——表观活化能($J \cdot mol^{-1}$)

E_p——爆炸能力

E_0——温差电势率($\mu V \cdot K^{-1}$)

e——热电势或加热器电阻的端电压(μV 或 mV)

e——2.718281828459

F——表面积

$f(\alpha)$——微分机理函数

G——Gibbs 能($kJ \cdot mol^{-1}$)或细菌传代时间(min)

$G(\alpha)$——积分机理函数

g——气态

H、H_t——t 前热流曲线下的焓值(J)

H_0、H_∞——热流曲线下的总焓值(J)

H_{50}——发生 50% 爆炸的特性落高(cm)

h——Planck 常量(6.626×10^{-27} erg · s 或 6.626×10^{-34} J · s)或热扩散率($mm^2 \cdot s^{-1}$)

I、i——电流(mA)

I_{pd}——瞬时功率密度[$W \cdot mL^{-1}$]

K——量热常数[$J \cdot mm^{-1} \cdot s^{-1}$(峰高法)或 $J \cdot mm^{-2}$(面积法)]

$K^{\neq}$——化学反应平衡常数

k——Arrhenius 速率常数，$k = A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$($s^{-1}$)或量热体系的冷却常数($s^{-1}$)

k_B——Boltzmann 常量(1.3807×10^{-23} $J \cdot K^{-1}$)

k'——传热系数($J \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}$)

l——液态

l——长度(mm)

m——质量(g)

m、n、p——经验机理函数幂指数，$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n[1-\ln(1-\alpha)]^p$

N_A——Avogadro 常量(6.024×10^{23} mol^{-1})

n——E-t 曲线下的面积(字)或反应级数或细菌数

P——热功率或 Peltier 系数或微热量计内外界面间介质的热导率

P_t——t 时细菌生长的热功率($\mu J \cdot s^{-1}$)

P_0——单个细菌输出的热功率(μJ · 细菌数$^{-1}$ · s^{-1})

P_{TE}——热爆炸概率(%)

p——压力

Q——热量(J)

Q_∞——化学反应放出的总热量(J)

q——不平衡热(J)

R——摩尔气体常数($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

R_T——热敏电阻(Ω)

R_{eff}——有效电阻(Ω)

R_0——热阻(Ω)

r——半径(mm)

S——熵($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)或表面积($mm^2$)

S_d——热安全度(%)

S_p——撞击敏感度

S_∞——热流曲线下的总面积(字或 mm^2 或 $\mu V \cdot s$)
$S(T)$——热感度概率密度函数
a、S_t——t 时间内热流曲线下的面积(字或 mm^2 或 $\mu V \cdot s$)
s——固态
T_b——热爆炸临界温度(K)
T_e——外推始点温度(K)
T_p——热流曲线的峰顶温度(K)
T_0——热流曲线偏离基线的温度(K)
TG——热重法
θ、T——温度(K)
t——时间(s)
$W(t)$——热产生函数,$W(t) = dQ(t)/dt$ ($J \cdot s^{-1}$)
W_{PE}——Peltier 效应热功率($J \cdot s^{-1}$)
W_{JE}——Joule 效应热功率($J \cdot s^{-1}$)
W_{PCE}——Peltier 冷却效应热功率($J \cdot s^{-1}$)
Ω、W——热功率或热流量($J \cdot s^{-1}$)
$\Delta_{sol} H_m^\ominus$、$\Delta_{liss} H_m^\ominus$——标准摩尔溶解焓($J \cdot mol^{-1}$)
$\Delta_{liss} H_m$、$\Delta_{sol} H_m$——摩尔溶解焓($J \cdot mol^{-1}$)
$\Delta_{sol} h^\ominus$、$\Delta_{liss} h^\ominus$——标准比溶解焓($J \cdot g^{-1}$)
Δ——热动曲线上的 t 时峰高(mm 或 μV)
$\Delta_{sol} h^\ominus$——比溶解焓
$\Delta_f H_m^\ominus$——标准摩尔生成焓($kJ \cdot mol^{-1}$)
$\Delta H_L^\ominus$——晶格焓($kJ \cdot mol^{-1}$)
$\Delta U_L^\ominus$——晶格能($kJ \cdot mol^{-1}$)
$\Delta H_d^\ominus$——标准脱水焓($kJ \cdot mol^{-1}$)
ΔT_c——绝热温升(℃或 K)
$\Delta_r H_m^\ominus$——标准摩尔反应焓($kJ \cdot mol^{-1}$)
$\Delta H_{\neq}^\ominus$——活化焓($J \cdot mol^{-1}$)
$\Delta G_{\neq}^\ominus$——活化自由能($J \cdot mol^{-1}$)
$\Delta S_{\neq}^\ominus$——活化熵($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
ΔT——温差(K)
α——反应分数$\left(\alpha = \frac{-\Delta H}{-\Delta H_\infty} = \frac{Q}{Q_\infty}\right)$或角
β——线性加热速率($K \cdot min^{-1}$)或细菌衰减速率常数(细菌数$^{-1} \cdot s^{-1}$)
γ——单位体积热容($J \cdot K^{-1} \cdot mm^{-3}$)或对流辐射系数($J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)

$\delta_{界限}$——热自燃界限准数

ε——能当量($J \cdot g^{-1}$或$J \cdot K^{-1}$)或温差电势率 $\varepsilon=\frac{dE}{d\theta}$($\mu V \cdot K^{-1}$)或振动自由能能量(J)

λ——热导率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$或$J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)或热电偶线路的热导率($J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$)

μ——有效热容($J \cdot K^{-1}$)或细菌生长速度常数(s^{-1})

ν——Einstein 伸缩振动频率

ξ——反应进度

ρ——固体材料密度($g \cdot cm^{-3}$或$kg \cdot cm^{-3}$)

τ——时间常数(s)

∂——偏微分

$\int$—— 积分

Γ——量热仪灵敏度($\mu V \cdot mW^{-1}$)

Φ——热流量,$\Phi=\frac{dQ}{dt}=\frac{-dH}{dt}$($J \cdot s^{-1}$)

${}^{\Phi}L$——稀释焓

下标:

a——apparent 的缩写,意指“表观”

ad——绝热

C——结晶或绝热或临界

e——微热量计外界面

f——终融或生成

h——水合

i——微热量计内界面

in——诱导

isolife——等寿命

lowest——最低

m——熔融或单体或摩尔

min——最小

opt——最佳

pm——聚合物单体

p——振动

r——反应

t——时间

l——文献

00——$\beta \to 0$ 时热流曲线的初始点

arc——环境

cr,hot-spot——临界热点

cr——晶体

d——分解与脱水

dec——分解

e0——$\beta \to 0$ 时热流曲线的 onset 点

ig——点火

p0——$\beta \to 0$ 时热流曲线的峰顶点

room——室

上标:

$\ominus$——标准状态(298.15K,1.01325×10^5 Pa)

目　　录

第1章　微量热学基础

自然界发生的所有物理化学变化,包括生物代谢过程,都伴随热效应(Q)的产生。准确度量 Q,定量描述热产生函数 $W(t)$:$W(t)=\mathrm{d}Q(t)/\mathrm{d}t$,对工业过程热交换的估算、反应过程方向的预示、化学平衡条件的确定,以及分子结构和稳定性的推断有重要意义。

下面就度量 Q 和描述 $W(t)$的技术基础[1]——热电效应做扼要叙述。

1.1　热电效应

1.1.1　Seebeck 效应

不同金属丝 A 和 B 构建 $A/B/A$ 热电偶,若接点 A/B 和 B/A 处在不同温度 θ_1 和 θ_2,如图1-1所示,则在热电回路中有电流 i,回路中串接的电压表会显示热电势[thermoelectric electromotive force (thermal e. m. f)]E,人们称这种现象为泽贝克效应(Seebeck effect),其表达式为

$$E=\varepsilon(\theta_2-\theta_1) \tag{1-1}$$

式中,$\varepsilon=\mathrm{d}E/\mathrm{d}\theta$称为温差电势率(thermoelectric power)。

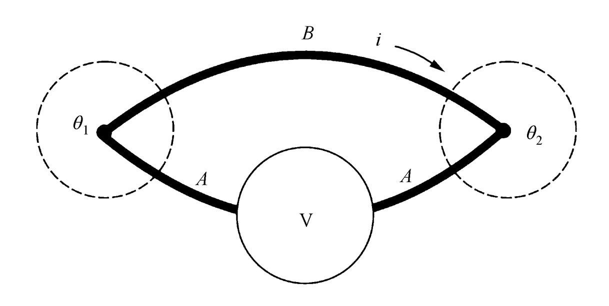


图1-1　热电偶示意图

对图1-2所示由 n 个 A/B 热电偶串接的闭合回路——热电堆(thermoelectric pile),热电势表达式为

$$E=n\varepsilon(\theta_2-\theta_1) \tag{1-2}$$

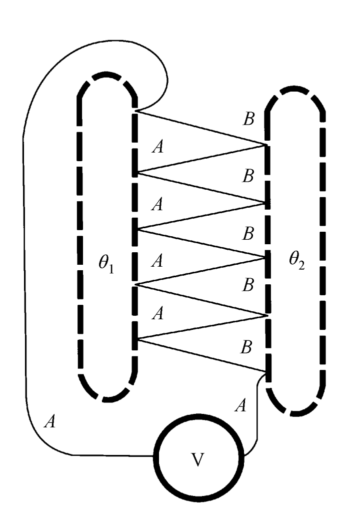


图 1-2 热电堆示意图

1.1.2 Peltier 效应

对如图 1-3 所示回路中有恒流源 E 的 $\theta_1=\theta_2=\theta$ 的体系,接通 E,回路中的电流 i 使热电偶一端发热,另一端制冷。i 方向改变,热接点变冷,冷接点被加热,这种现象称佩尔捷效应(Peltier effect),接点上热功率 W_{PE} 正比于回路中电流 i

$$W_{\mathrm{PE}} = Pi \tag{1-3}$$

式中,P 为热电偶 A/B 在温度 θ 时的佩尔捷系数(Peltier coefficient)。

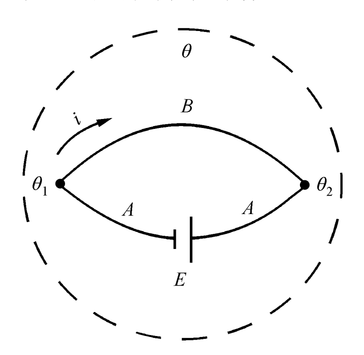


图 1-3 佩尔捷效应

i 流动方向改变,Peltier 效应符号随之改变

$$W_{\mathrm{PE}} = \pm Pi \tag{1-4}$$

1.1.3　Joule 效应

电流 i 通过回路电阻 R 呈现发热的现象用方程

$$W_{JE} = Ri^2 \tag{1-5}$$

表示，W_{JE} 永远是正值。

1.1.4　Peltier 冷却效应

回路中 Joule 效应热部分传给接点，使接点加热，似接点具有有效电阻 R_{eff}。这样，接点上的热流（heat flow）可表示为

$$W = \pm Pi + R_{eff} i^2 \tag{1-6}$$

对 $W=0$ 的冷接点电流 I，解方程

$$0 = \pm PI = R_{eff} I^2 \tag{1-7}$$

得

$$I = \frac{P}{R_{eff}} \tag{1-8}$$

于是，由式（1-8）代入式（1-6），得 Peltier 冷却效应（Peltier cooling effect）表达式

$$W_{PCE} = Pi\left(1 - \frac{i}{I}\right) \tag{1-9}$$

1.2　热电堆量热原理

对组成热电堆的每个热电偶，如图 1-4 所示，由内、外界区间温差（$\theta_i - \theta_e$）形成的热流 ϕ_1，按牛顿导热定律，经热电偶传递，符合关系式

$$\alpha\phi_1 = \lambda_{热电偶}(\theta_i - \theta_e) \tag{1-10}$$

式中，α 为热电偶传递 ϕ_1 的分数；$\lambda_{热电偶}$ 为热电偶的热导率；θ_i 和 θ_e 为内、外界面上每个热电偶接点的温度。

对每个热电偶，有热电势 e_1

$$e_1 = \varepsilon(\theta_i - \theta_e) \tag{1-11}$$

联立式（1-10）和式（1-11），得

$$e_1 = \left(\frac{\varepsilon\alpha}{\lambda_{热电偶}}\right)\phi_1 \tag{1-12}$$

对热电偶特性（ε 和 $\lambda_{热电偶}$）保持一致的热电堆，其总热电势为

$$E = e_1 + e_2 + e_3 + \cdots + e_n = \left(\frac{\varepsilon\alpha}{\lambda_{热电偶}}\right)(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \cdots + \phi_n) = \frac{\varepsilon\alpha}{\lambda_{热电偶}}\phi \tag{1-13}$$

式中，E 为串联热电偶的总热电势；ϕ 为内界面的总热流。

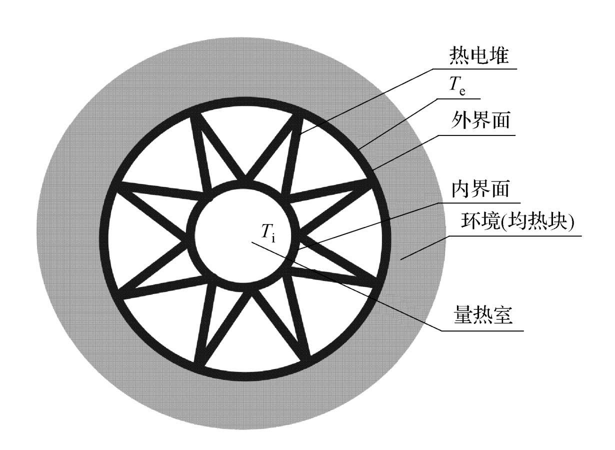


图 1-4　量热原理示意图

对 BT215 型和 RD496 型微热量计，$n=496$。

$$E=\sum_{j=1}^{496} e_j=\sum_{j=1}^{496} \varepsilon_j(\theta_i-\theta_e)=\sum_{j=1}^{496} \frac{\varepsilon_j \alpha_j}{\lambda_{热电偶}} \phi_j \overset{\substack{\alpha=\text{constant} \\ \varepsilon=\text{constant} \\ \lambda_{热电偶}=\text{constant}}}{=\!=\!=\!=} \sum_{j=1}^{496} \frac{\varepsilon\alpha}{\lambda_{热电偶}} \phi_j=\frac{\varepsilon\alpha}{\lambda_{热电偶}} \phi \tag{1-14}$$

式(1-13)和式(1-14)表明：热电堆的热电势正比于样品池与匀热块间的热流。

典型的热电堆单片和量热单元的剖、截面，如图 1-5 和图 1-6 所示。

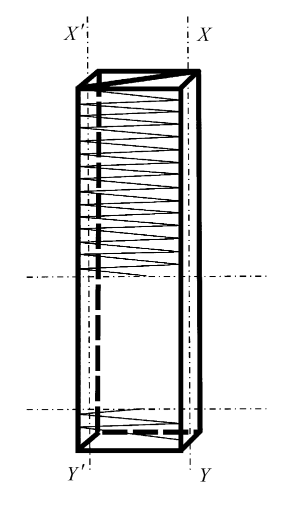


图 1-5　含二层热电偶的单片

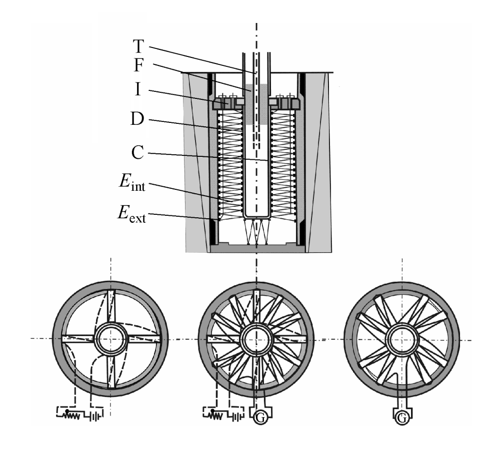


图 1-6　量热单元的剖、截面

T. 池塞杆；F. 池塞；I. 热电堆支架；D. 量热容器；C. 试样池；E_{int}. 内界面；E_{ext}. 外界面

1.3　示差量热原理

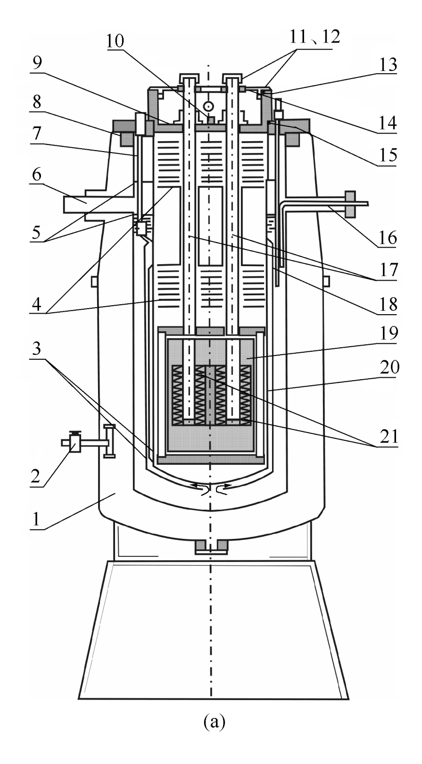
如图 1-7 所示，θ_e = constant，恒温块中测量单元和参考单元热电堆的热电势为

测量单元

$$e_{\text{测量单元}} = n\varepsilon(\theta_{,\text{测量单元}} - \theta_e) \tag{1-15}$$

参考单元

$$e_{\text{参考单元}} = n\varepsilon(\theta_{,\text{参考单元}} - \theta_e) \tag{1-16}$$



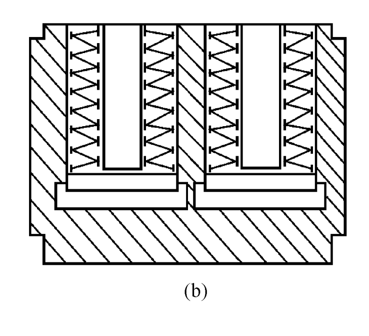


图 1-7　RD496 炉体结构(a)和示差量热原理(b)的示意图

1. 外保温腔；2. 真空阀；3. 内炉筒；4、5. 热阻片；6. 氮气出口；7. 快速降温阀；8、11、12、14、15. 密封圈；9. 盖加热板；10. 盖温探测器；13. 配电盘；16. 液氮入口；17. 量热通道；18. 液面探测器；19. 恒温块；20. 加热筒；21. 热流探测器

θ_e 随时间 t 按方程 $\theta_e = \theta_e^0 + \alpha t$ 呈线性变化时，内界面温度 θ 滞后外界面温度一个 $\alpha\varepsilon$ 量，经一段时间后，变成与 θ_e-t 关系平行的直线，如图 1-8 所示。图中，τ 被定义为仪器的时间常数。

因此，θ_e 改变 $\Delta\theta_e$，内界面温度受影响将变化 $\tau\Delta\theta_e$，热电堆中的热电势变为

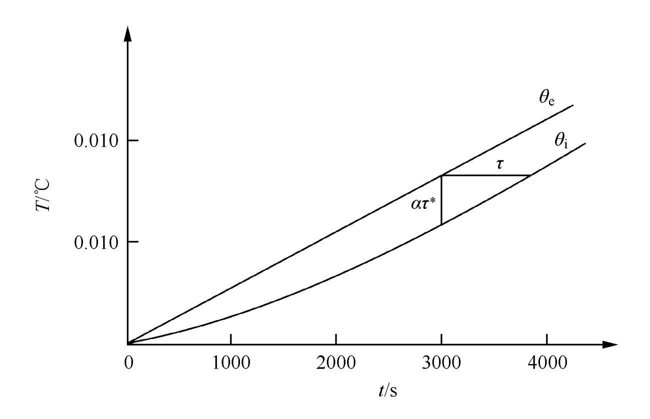


图 1-8　θ_e 随 t 线性变化时 θ_i 相对于 θ_e 的变化

测量单元

$$e_{测量单元} = n\varepsilon[(\theta_{i,测量单元} - \tau\Delta\theta_e) - (\theta_e + \Delta\theta_e)] \tag{1-17}$$

参考单元

$$e_{参考单元} = n\varepsilon[(\theta_{i,参考单元} - \tau\Delta\theta_e) - (\theta_e + \Delta\theta_e)] \tag{1-18}$$

测量和参考单元热电堆示差连接后，总热电势 e 为

$$e = e_{测量单元} - e_{参考单元} = n\varepsilon(\theta_{i,测量单元} - \theta_{i,参考单元}) \tag{1-19}$$

该式表明，e 与外界面温度 θ_e 无关。

1.4　微热量计的分类

对内界面温度为 θ_i、外界面温度为 θ_e、$\theta_i - \theta_e$ 足够小、内外界面间介质的热导率为 P 的量热体系，内界面传向外界面的热流 ϕ 服从牛顿冷却定律（Newton's law of cooling）

$$\phi = p(\theta_i - \theta_e) \tag{1-20}$$

按 P 大小分类，微热量计有三类：

（1）$P=0$ 或 $P\to 0$，内外界面间无热交换，绝热热量计；

（2）$P\to\infty$，内界面温度很快传到外界面，$(\theta_i - \theta_e)\to 0$，等温热量计；

（3）P 为 $0\sim\infty$，$\theta_i - \theta_e$ 值很小，热导式微热量计。

图 1-9 示出了三类热量计的示意图。

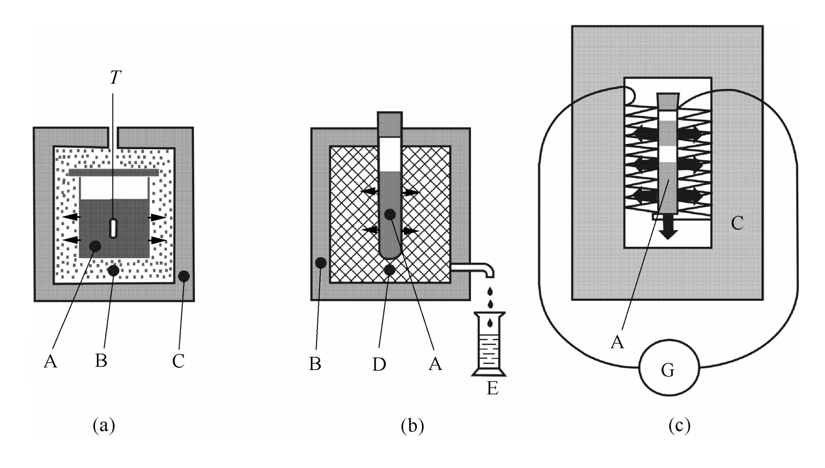


图1-9　不同类型热量计

A．量热容器内的产热区；B．保温域；C．热良导体外筒；D．冰或其他易熔物；箭头表示热浅漏

(a) 绝热热量计——绝大部分产热被保持在量热容器内，引起温度升高，温度变化用适当类型的温度计测量；(b) 等温热量计——A中的产热被D中的固体物吸收，熔化一定量固体，收集在试管E中的液体量正比于所产的热；(c) Tian-Calvet微热量计——A中的产热绝大部分被围绕在量热容器周围的热电堆传到外筒C，热电堆产生的电动势正比于传递的热功率(calorific power)

1.5　微热量热原理

设热容为 μ 的量热容器内 t 时逸出热功率 W，W 部分耗于热流中

$$\phi = P(\theta_i - \theta_e) = p\theta \tag{1-21}$$

式中

$$\theta = \theta_i - \theta_e \tag{1-22}$$

θ_e = constant 时，有

$$\mathrm{d}\theta = \mathrm{d}\theta_i \tag{1-23}$$

剩余部分耗于以加热速率 $\mu\frac{\mathrm{d}\theta_i}{\mathrm{d}t}$ 使内界面温度升高 $\mathrm{d}\theta_i$。

因此，量热容器中的总热流为

$$W = P\theta + \mu\frac{\mathrm{d}\theta_i}{\mathrm{d}t} \tag{1-24}$$

依据 $E = \varepsilon(\theta_i - \theta_e) = \varepsilon\theta$，得

$$\mathrm{d}E = \varepsilon\mathrm{d}\theta \tag{1-25}$$

从而，得 Tian 方程

$$W = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = P\theta + \mu\frac{\mathrm{d}\theta_i}{\mathrm{d}t} = E\frac{P}{\varepsilon} + \frac{\mu}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t} = \frac{P}{\varepsilon}\left(E + \frac{\mu}{P}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right) = \frac{P}{\varepsilon}\left(E + \tau\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right) \tag{1-26}$$

式中，$\tau=\frac{\mu}{P}$为时间常数。

于是，有

$$\mathrm{d}\theta=\frac{P}{\varepsilon}E\mathrm{d}t+\frac{\mu}{\varepsilon}\mathrm{d}E$$

$$\int_{0}^{\theta_\infty}\mathrm{d}Q=\frac{P}{\varepsilon}\int_{0}^{t_\infty}E\mathrm{d}t+\frac{\mu}{\varepsilon}\int_{E_0=0}^{E_{\mathrm{end}}=0}\mathrm{d}E \tag{1-27}$$

$$Q_\infty=\frac{P}{\varepsilon}\int_{0}^{t_\infty}E\mathrm{d}t+0=KA$$

式中，$K=\frac{P}{\varepsilon}$为量热常数；$A=\frac{P}{\varepsilon}\int_{0}^{t_\infty}E\mathrm{d}t$为热流曲线下的面积。

1.6　量热原理和能量单位[2,3]

1.6.1　量热原理

量热(calorimetry)指热的测量(measurement of heat)。热量计仅作为电能与化学能或物理能比较的工具，测定热量，包括比热容、反应热、生物代谢过程产热等，如图 1-10 所示，设热量计内反应吸/放热($Q_{\mathrm{exo/endo}}$)，使温度为 T_A 的初态 A 变为温度为 T_B 的末态 B，为了确定 $Q_{\mathrm{exo/endo}}$，在同一热量计内通一定量 Joule 或 Peltier 电流的电能 Q_e，使温度为 T_A 的初态变为同一 T_B 的末态。由于两次所用热量计相同，初终态相同包括温度升高，所以可由 $Q_{\mathrm{exo/endo}}=Q_\mathrm{e}$ 知化学反应吸/放的热量。

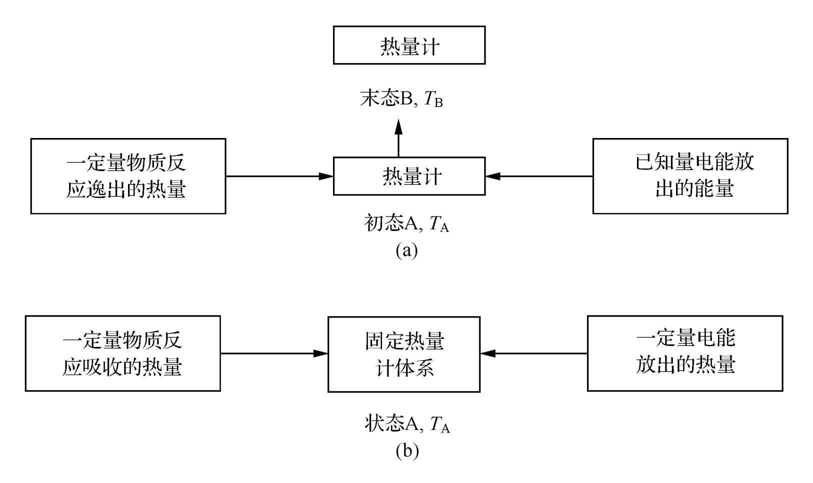


图 1-10　测定放热(a)和吸热(b)反应的量热方法

1.6.2　能量单位

热量是能量的一种形式。能量单位为

(1) 用水卡(water caloric)作热量单位时：

$1Cal_{15°}$是指 1g 的水温从 14.5℃升至 15.5℃所需的热量。

$1Cal_{20°}$是指 1g 的水温从 19.5℃升至 20.5℃所需的热量。

两者的关系为

$$1Cal_{15°} = 1.0010Cal_{20°}$$

$$1Cal_{20°} = 0.9990Cal_{15°}$$

彼此相差 0.1%。

$1Cal_{0-100°}$是指 1g 的水温从 0℃升至 100℃平均每升高 1℃所需的热量。

表 1-1 列出了用焦耳/度表示的 0～100℃水的比热容的最佳值。

表 1-1　用焦耳/度表示的 0～100℃水的比热容的最佳值

温度/℃	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	4.2174	4.2138	4.2104	4.2074	4.2045	4.2019	4.2996	4.1974	4.1954	4.1936
10	4.1919	4.1904	4.1890	4.1877	4.1866	4.1855	4.1846	4.1837	4.1829	4.1822
20	4.1816	4.1810	4.1805	4.1801	4.1797	4.1793	4.1790	4.1787	4.1785	4.1783
30	4.1782	4.1781	4.1780	4.1780	4.1779	4.1779	4.1780	4.1780	4.1781	4.1782
40	4.1783	4.1784	4.1786	4.1783	4.1739	4.1792	4.1794	4.1796	4.1799	4.1801
50	4.1804	4.1807	4.1811	4.1814	4.1817	4.1821	4.1825	4.1829	4.1833	4.1837
60	4.1841	4.1846	4.1850	4.1855	4.1860	4.1865	4.1874	4.1876	4.1882	4.1887
70	4.1893	4.1899	4.1905	4.1912	4.1918	4.1925	4.1932	4.1939	4.1946	4.1954
80	4.1961	4.1969	4.1979	4.1985	4.1994	4.2002	4.2011	4.2020	4.2029	4.2039
90	4.2048	4.2058	4.2063	4.2078	4.2089	4.2100	4.2111	4.2122	4.2133	4.2145
100	4.2156	—	—	—	—	—	—	—	—	—

(2) 用焦耳(Joule)作热量单位时：

1Joule(J) = 1newton · meter(N · m) = 1watt · second(W · s)

(3) 用热化学卡(thermochemical calorie)作热量单位时：

1 热化学卡 = 4.1833 国际焦耳(international Joule)

1 热化学卡 = 4.1840 绝对焦耳(absolute Joule)

1 国际焦耳 = 1.000167 绝对焦耳

(4) 用国际蒸汽表卡[international steam table calorie(Cal_{IT})]作热量单位时：

$$1Cal_{IT} = 4.1860 \text{ 国际焦耳}$$

$$1Cal_{IT} = 4.1867 \text{ 绝对焦耳}$$

$$1Cal_{15^\circ} = 0.999689Cal_{IT}$$

(5) 用 BTU 作热量单位时:

1BTU 等于 1lb(1lb=0.453592kg)水在水的最大密度时温度升高 1F 所需的热量

$$1BTU = 252Cal$$

Old(Cal)与 new SI 单位的换算关系为

$$1Cal = 4.1868J$$

$$1J = 0.2388Cal$$

(6) 用第二卡(second calorie,Cal_{NBS})作热量单位时:

$$1Cal_{NBS} = 4.1840J(\text{exactly})$$

$$1J = 0.239006Cal_{NBS}$$

(7) 用电能(Q)作热量单位时:

$$Q = \frac{1}{4.1840}iet = 0.23901iet \text{ 热化学卡}$$

$$Q = iet = \frac{e^2}{R}t = iRt \text{ 绝对焦耳}$$

此处,R 为加热器的电阻,绝对欧姆;e 为加热器电阻的端电压,绝对伏特;i 为通过电阻的电流,绝对安培;t 为通电时间,平均太阳秒。

1.7 量热学中的化学部分

量热学中的化学部分[2]包括两方面:①确定进行的反应是规定的反应;②测定有多少物质起了反应。若反应不确定,样品内杂质多(精密量热实验要求样品纯度大于 99.0%),则所测热数据可能毫无意义。

习 题

1-1 简述 RD496 微热量计上 5 支温度计的用途及性能。

1-2 如何净化、更换 RD496 微热量计炉腔内气体?

1-3 怎样进行 RD496 微热量计负温范围的实验?

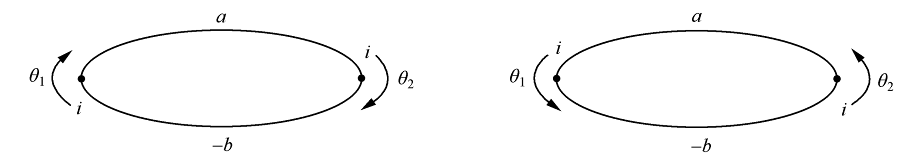
1-4 RD496 微热量计 P_1、P_2、P_1-P_2 通道无电压信号时如何检修?

1-5 根据 21℃时 C08 微热量计的标定试验数据:Joule 池阻值 R=1081.999Ω,通电流 I=1.008mA,通电时间 t=2100s,E-t 曲线热动平衡时的输出电势 E_0=62.700μV,用峰高法计算该微热量计在 21℃时的灵敏度 Γ和热功率常数 A。

1-6　根据 25℃时 C08 微热量计的标定试验数据：Joule 池阻值 R=1097.521Ω，通恒定电流 I=1.008mA，通电时间 t=2400s，E-t 热流曲线峰面积 Q=152563.6μV·s，用面积法计算该微热量计在 25℃时的灵敏度 Γ和热功率常数 A。

1-7　导出电阻温度计的比较法量热公式。

1-8　怎样规定图示导体 a、b 和 a/b 接点间热电势 e_{ab} 的符号。



1-9　简述量热学的中心命题"如何处理体系与环境之间的热交换"。

1-10　试述补偿式量热学原理。

1-11　若温差传感器灵敏度为 25μV/0.001℃，试问选用几位直流数字电压表才能检测 0.0001℃温差产生的热电势。

1-12　试述 Bunsen 冰热量计的量热原理。

1-13　简述半导体脉冲功率补偿式非差动扫描热量计的温控原理。

第 2 章　基线移位后热动谱峰面积的计算方法

2.1　基线移位原因

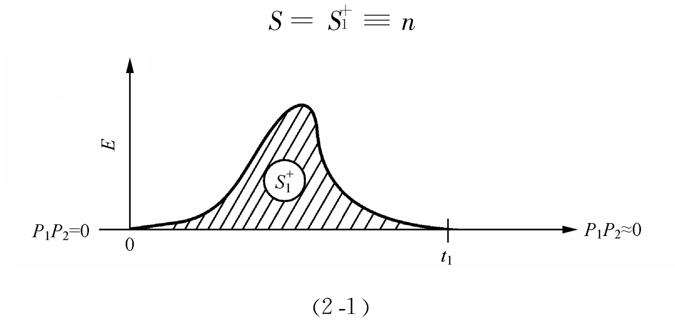
基线移位由反应前后体系状态发生变化引起。

2.2　峰面积的计算方法[4]

为计算基线移位后热动谱的峰面积，令热谱(2-1)～热谱(2-6)中，$0t_n$(n=1、2或3)为反应前体系热谱的基线；$0A_n$(n=1、2或3)为反应后体系热谱的基线，S_1^+为基线上方的热动曲线与基线所包围的面积；n_1、n_2和n_3分别为t_1、t_2和t_3前"+"或"−"方向上的相应积分数；A_1、A_2和A_3分别为t_1、t_2和t_3时刻"+"或"−"方向上的热功率(mW)或电动势(mV)；S和S_2^-分别为计算得到的总峰面积和"−"方向上的峰面积，于是有：

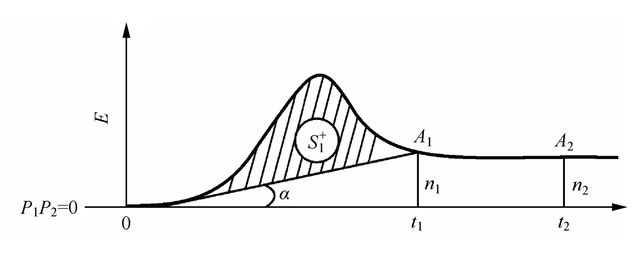
(1) 对反应前后基线不变或变化甚微的热谱(2-1)，一般不作基线移位热动谱峰面积的校正

$$S = S_1^+ \equiv n$$



(2-1)

(2) 对热谱(2-2)



(2-2)

因

$$\tan\alpha = \frac{A_1}{t_1} = \frac{A_2}{t_2}$$

$$n_2 - n_1 = \frac{A_1 + A_2}{2}(t_2 - t_1)$$

$$= \frac{t_1\tan\alpha + t_2\tan\alpha}{2}(t_2 - t_1)$$

$$= \frac{\tan\alpha}{2}(t_1 + t_2)(t_2 - t_1)$$

$$= \frac{\tan\alpha}{2}(t_2^2 - t_1^2)$$

$$\tan\alpha = \frac{2(n_2 - n_1)}{t_2^2 - t_1^2}$$

故

$$S = S_1^+ = n_1 - t_1\left(\frac{1}{2}t_1\tan\alpha\right) = n_1 - \frac{t_1^2}{2}\tan\alpha = n_1 - \frac{t_1^2}{2}\left[\frac{2(n_2 - n_1)}{t_2^2 - t_1^2}\right]$$

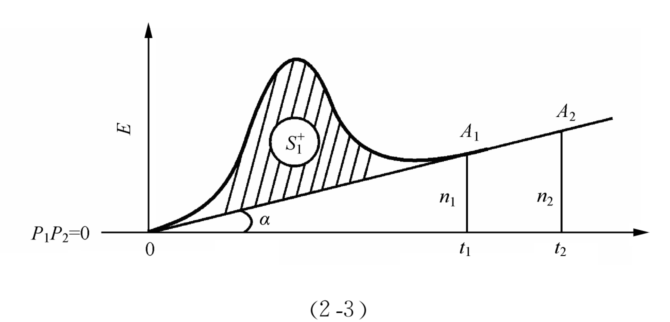
$$= n_1 - \frac{n_2 - n_1}{\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 - 1}$$

或

$$S = S_1^+ = n_2 - t_2\left(\frac{1}{2}t_2\tan\alpha\right) = n_2 - \frac{t_2^2}{2}\tan\alpha = n_2 - \frac{t_2^2}{2}\left[\frac{2(n_2 - n_1)}{t_2^2 - t_1^2}\right]$$

$$= n_2 - \frac{n_2 - n_1}{1 - \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^2}$$

(3) 对热谱(2-3)



(2-3)

因

$$\tan\alpha = \frac{A_1}{t_1}$$

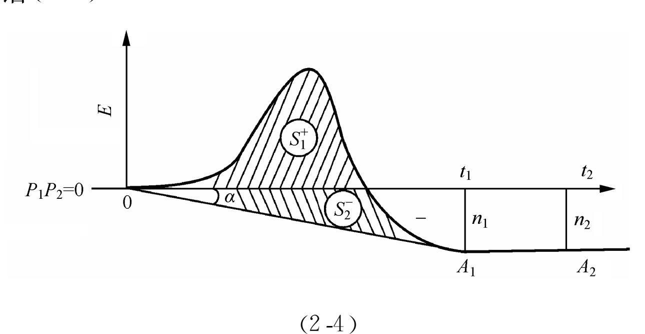
$$n_2 - n_1 = (t_2 - t_1)A_1 = (t_2 - t_1)t_1 \tan\alpha$$

$$\tan\alpha = \frac{n_2 - n_1}{t_1(t_2 - t_1)}$$

故

$$S = S_1^+ = n_1 - \frac{1}{2}t_1(t_1\tan\alpha) = n_1 - \frac{t_1^2}{2}\left[\frac{n_2 - n_1}{t_1(t_2 - t_1)}\right] = n_1 - \frac{n_2 - n_1}{2\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)}$$

(4) 对热谱(2-4)



(2-4)

$S = S_1^+ + S_2^-$,其中 S_1^+ 为双通道“+”方向上的打印值,无须校正;S_2^- 为欲求值。

因

$$\tan\alpha = \frac{A_1}{t_1}$$

$$A_1 = t_1 \tan\alpha$$

$$n_2 - n_1 = (t_2 - t_1)A_1 = (t_2 - t_1)t_1 \tan\alpha$$

$$\tan\alpha = \frac{n_2 - n_1}{t_1(t_2 - t_1)}$$

$$S_2^- = \frac{1}{2}t_1 A_1 - n_1 = \frac{1}{2}t_1(t_1\tan\alpha) - n_1 = \frac{t_1^2}{2}\left[\frac{n_2 - n_1}{t_1(t_2 - t_1)}\right] - n_1$$

$$= \frac{n_2 - n_1}{2\left(\frac{t_2}{t_1} - 1\right)} - n_1$$

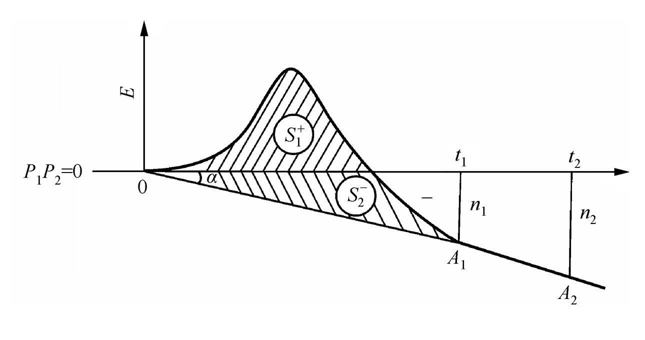
故

$$S = S_1^+ + S_2^- = S_1^+ + \frac{n_2 - n_1}{2\left[\left(\frac{t_2}{t_1}\right) - 1\right]} - n_1$$

(5) 对热谱(2-5)

因

$$S = S_1^+ + S_2^-$$



(2-5)

$$\tan\alpha = \frac{A_1}{t_1} = \frac{A_2}{t_2}$$

$$A_1 = t_1 \tan\alpha$$

$$A_2 = t_2 \tan\alpha$$

$$n_2 - n_1 = \frac{A_1 + A_2}{2}(t_2 - t_1) = \frac{\tan\alpha(t_1 + t_2)}{2}(t_2 - t_1)$$

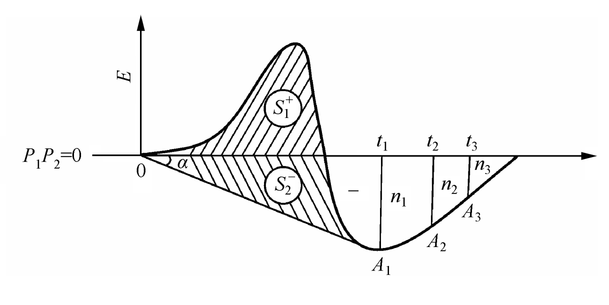
$$\tan\alpha = \frac{2(n_2 - n_1)}{(t_2^2 - t_1^2)}$$

$$S_2^- = \frac{1}{2} t_1 A_1 - n_1 = \frac{t_1}{2}\left[t_1 \frac{2(n_2 - n_1)}{t_2^2 - t_1^2}\right] - n_1 = \frac{n_2 - n_1}{\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 - 1} - n_1$$

故

$$S = S_1^+ + S_2^- = S_1^+ + \frac{n_2 - n_1}{\left(\frac{t_2}{t_1}\right)^2 - 1} - n_1$$

(6) 对热谱(2-6)



(2-6)

因

$$\tan\alpha = \frac{A_1}{t_1}$$

$$S = S_1^+ + S_2^-$$

$$S_2^- = \frac{1}{2} t_1 A_1 - n_1 = \frac{1}{2} t_1^2 \tan\alpha - n_1$$

$$n_2 - n_1 = (t_2 - t_1)(A_1 + A_2)\frac{1}{2} = (t_2 - t_1)(t_1 \tan\alpha + A_2)\frac{1}{2}$$

$$A_2 = \frac{2(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1} - t_1 \tan\alpha$$

$$n_3 - n_1 = (t_3 - t_1)(A_1 + A_3)\frac{1}{2} = (t_3 - t_1)(t_1 \tan\alpha + A_3)\frac{1}{2}$$

$$A_3 = \frac{2(n_3 - n_1)}{t_3 - t_1} - t_1 \tan\alpha$$

$$n_3 - n_2 = (t_3 - t_2)(A_2 + A_3)\frac{1}{2} = (t_3 - t_2)\left[\frac{2(n_2 - n_1)}{t_2 - t_1} + \frac{2(n_3 - n_1)}{t_3 - t_1} - 2t_1 \tan\alpha\right]\frac{1}{2}$$

$$\tan\alpha = \left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} + \frac{n_3 - n_1}{t_3 - t_1} - \frac{n_3 - n_2}{t_3 - t_2}\right)\frac{1}{t_1}$$

故

$$S = S_1^+ + S_2^- = S_1^+ + \frac{1}{2} t_1 \left(\frac{n_2 - n_1}{t_2 - t_1} + \frac{n_3 - n_1}{t_3 - t_1} - \frac{n_3 - n_2}{t_3 - t_2}\right) - n_1$$

习　题

2-1　简述微量热实验中精确控制实验温度 T 和等速升温$\left(\beta = \frac{T - T_0}{t}\right)$线性（$T = T_0 + \beta t$）的重要性。

2-2　什么是热流曲线的基线？

2-3　扼要阐述影响热流曲线基线稳定性的因素。

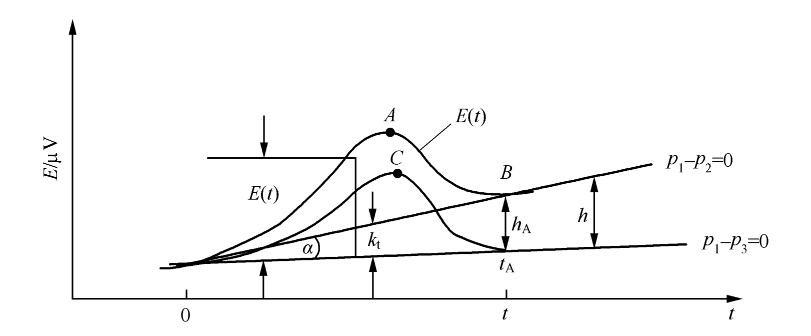
2-4　程控升温过程中，改变升温速率使基线波动，基线稳定耗时较多，试问能使基线更快稳定吗？

2-5　怎样修正倾斜变化的基线？

2-6　略述 $E(t)$滞后对动力学分析的影响。

2-7　已知微热量计的放大器量程 $V_a = 1000\mu V$，热流曲线平衡时的输出电势 $E_0 = 660\mu V$，积分器分频 a 置“1”位，积分打印时间 $\Delta t = 100s$，试问此条件下的积分打印 n 值是多少？若 a 置“2”、“4”、“8”、“80”位，n 值又各是多少？

2-8　试证图示热流曲线基线修正不改变峰面积。



E/μV
A
E(t)
C
B
p1–p2=0
E(t)
hA
h
α
kt
p1–p3=0
tA
0
t
t

第 3 章　热导式微热量计性能及技术指标的检定方法

3.1　性能及技术指标

热导式微热量计(以下简称仪器)是测定热电势随时间的变化,根据 Tain 方程(3-1)测定物质在每个瞬间所产生的热功率,依据量热方程(3-2)确定给定时间间隔内释放或吸收的微小热量,通过方程(3-1)将 E-t 曲线转化为 W-t 曲线的仪器。

$$W = A\left(E + \tau\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right) \tag{3-1}$$

$$H = K \cdot n \tag{3-2}$$

式中,W 为瞬时热功率,mW;A 为热功率常数,$\mathrm{mW \cdot mV^{-1}}$;$E$ 为瞬时热电势,mV;τ为时间常数,s;$\mathrm{d}E/\mathrm{d}t$ 为热电势的变化速率,$\mathrm{mV \cdot s^{-1}}$;t 为时间,s;H 为热量,mJ;K 为量热常数,$\mathrm{mJ}\cdot$字$^{-1}$;n 为 E-t 曲线下的面积,字。

仪器主要由热量计主体、测量回路转换器、微伏放大器、积分仪(或微机处理系统)、打印机、记录仪、温度控制器、温度显示器、恒电流源(或恒功率源)、真空泵、液氮控制器和液氮罐组成。

仪器的性能及技术指标应符合表 3-1 的规定。

表 3-1　性能及技术指标[5,6]

序号	性能	技术指标
1	放大器零点漂移,V_n	$<0.05\mu\mathrm{V}\cdot℃^{-1}$或$<0.1\mu\mathrm{V}$
2	放大器噪声,V_m	$<0.3\mu\mathrm{V}$
3	恒温时基线稳定性,V_0	$<0.70\mu\mathrm{V}$
4	等速升温时基线稳定性,V_p	$<1.50\mu\mathrm{V}\cdot℃^{-1}$
5	量热常数,K	$<3.8\times10^{-3}\mathrm{J}\cdot$字$^{-1}$
6	热功率常数,A	$(16.00\pm5.00)\mathrm{mW\cdot mV^{-1}}$
7	时间常数,τ	180～260s
8	灵敏度,Γ	$\geqslant50\mu\mathrm{V\cdot mW^{-1}}$
9	重复性,γ	$<1.2\%$(峰高法);$<0.5\%$(面积法)
10	分辨率	能分辨 TNETB Ⅱ型→Ⅲ型的晶型转变峰(峰值范围:0.2～0.3℃)

续表

序号	性能	技术指标
11	焦耳池电阻与标称值的误差，ΔR	≤0.002%
12	恒电流源电流与示值的误差，ΔI	≤0.1%
13	温度示值与实测值的误差，ΔT	≤0.4%
14	量热准确度，ΔH	≤0.6%
15	积分打印时间与标称值的误差，Δt	≤0.02%

3.2　检定条件[5,6]

3.2.1　环境条件

（1）室温为20～25℃，温度变化值在8h内控制在±1℃以内；相对湿度小于85%。

（2）除地球磁场外，无其他显著磁场干扰影响。

（3）仪器必须接地，接地电阻≤1Ω，仪器处于工作状态时，电源波动不大于5%。

3.2.2　设备

（1）数字多用表，1271型。

（2）标准铂电阻温度计，二级。

（3）分析天平，最大负荷200g、分度值0.1mg及最大负荷20g、分度值0.01mg各一台。

（4）温度计，量程0～50℃，分度值0.1℃。

（5）秒表，分度值0.01s。

（6）使用天平、砝码、温度计和秒表时，需按周期检定，并按给出的修正值进行修正。

3.2.3　试剂和材料

（1）氯化钾，溶解量热用KCl(SRM1655)，NIST产品，(130±5)℃烘5h，置干燥器内备用。

（2）氧化铝，光谱纯或HGB3413分析纯。

（3）水，二次去离子水，电导率0.8×10^{-4}～$1.2\times10^{-4}\mathrm{S\cdot m^{-1}}$。

（4）4，4，4-三硝基丁酸-2，2，2-三硝基乙酯（TNETB），丙酮三次重结晶，纯度

大于 99.5% 。

3.3 检定方法[5~8]

3.3.1 漂移和噪声的定义

在一个无反应的较长时间(如 8.333h,近 30000s)内,采集每秒微伏信号值,平滑近 30000 个数据,求平均值、最大值、最小值,定义:平均值为基线值,最大值与平均值的差为正漂移,最小值与平均值的差为负漂移,平均值的方差为噪声。

3.3.2 放大器零点漂移和噪声的检定

接通温度显示器、微伏放大器和记录器电源。置微伏放大器量程于 10μV;滤波器置断路挡;响应时间 2s;记录器量程 2.5mV;走纸速率 2.5mm · min^{-1},开机 7h,记录“热流-时间”谱和室温的变化,按式(3-3)计算漂移量和噪声量

$$V_n = \frac{V_a \cdot V_R \cdot B_n}{V_{输出} \cdot B_R \cdot (T_1 - T_2)} \tag{3-3}$$

式中,V_n 为放大器零点漂移量,室温变化大于 1℃时,单位为 μV · ℃$^{-1}$,温度变化小于 1℃时,删去式(3-3)分母中的括号项,单位为 μV;V_a 为放大器量程,μV;$V_{输出}$ 为放大器输出量程,mV;V_R 为记录器量程,mV;B_R 为记录纸宽度,mm;B_n 为测量期内热流曲线离开基线的最大距离,mm;T_1 为测量期内最高室温值(精确至 0.1℃),℃;T_2 为测量期内最低室温值(精确至 0.1℃),℃。

按式(3-3)计算噪声量时,式(3-3)中的 V_n 改为 V_m,V_m 为放大器的噪声量,μV;B_n 改为 B_m,B_m 为测量期内噪声信号离开“零”线的最大距离,mm。

其结果应符合表 3-1 的规定。

例如,在 T_1=24.0℃,T_2=23.0℃,V_a=10μV,$V_{输出}$=10mV,V_R=2.5mV,B_R=250mm,走纸速率 5mm · min^{-1},开机 7h 条件下,得 B_n=1mm,算得放大器噪声量

$$V_n = \frac{V_a \cdot V_R \cdot B_n}{V_{输出} \cdot B_R \cdot (T_1 - T_2)} = \frac{10\mu V \times 2.5mV \times 1mm}{10mV \times 250mm \times (24.0℃ - 23.0℃)}$$
$$= 0.01\mu V \cdot ℃^{-1}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

在 $T_1 = T_2$=50℃,V_a=10μV,$V_{输出}$=10mV,V_R=10mV,B_R=250mm,走纸速率 2.5mm · min^{-1},开机 7h 条件下,得 B_m=6mm,算得放大器噪声量

$$V_m = \frac{V_a \cdot V_R \cdot B_m}{V_{输出} \cdot B_R} = \frac{10\mu V \times 10mV \times 6mm}{10mV \times 250mm} = 0.24\mu V$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

表 3-2 列出了由 $V_{输出}=10\text{mV}$，$B_R=250\text{mm}$ 和不同 V_a、V_R 值算得的 V_{mm} 值。

表 3-2　由不同 V_a、V_R 值算得的 V_{mm} 值

V_R/mV	$V_{mm}=\dfrac{V_a(\mu V)\cdot V_R(mV)}{V_{输出}(mV)\cdot B_R(mm)}\Big/(\mu V\cdot mm^{-1})$						
	$V_a/\mu V$						
	1	2.5	10	25	100	250	1000
1	0.0004	0.001	0.004	0.01	0.04	0.1	0.4
2.5	0.001	0.0025	0.01	0.025	0.1	0.25	1
5	0.002	0.005	0.02	0.05	0.2	0.5	2
10	0.004	0.01	0.04	0.1	0.4	1	4
100	0.04	0.1	0.4	1	4	10	40

3.3.3　恒温时基线稳定性的检定

测量池和参考池均置标准池。接通温度显示器、温度控制器、微伏放大器和记录器电源，预热 1h。置微伏放大器量程 $10\mu V$，记录器量程 10mV，热量计温度恒定在 50℃，走纸速率 $2.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$，开机 7h，记录“热流-时间”谱，按式(3-3)计算恒温时基线的稳定性。但此时式(3-3)中的 V_n 改为 V_0，V_0 为基线的漂移量；B_n 改为 B_0，B_0 为测量期内热流曲线离开基线的最大距离。

其结果应符合表 3-1 的规定。

例如，在 $T_1=T_2=50℃$，$V_a=10\mu V$，$V_{输出}=10\text{mV}$，$V_R=10\text{mV}$，$B_R=250\text{mm}$，走纸速率 $2.5\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$，开机 7h 条件下，得 $B_0=13\text{mm}$，算得恒温时基线的稳定性指标

$$V_0=\frac{V_a\cdot V_R\cdot B_n}{V_{输出}\cdot B_R}=\frac{10\mu V\times 10\text{mV}\times 13\text{mm}}{10\text{mV}\times 250\text{mm}}=0.52\mu V$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

3.3.4　等速升温时基线稳定性的检定

按图 3-1 接通线路。接通温度显示器、恒电流源、微伏放大器、记录器和温度控制器电源。置恒电流源于 0.1mA，连续开关置“开”，“焦耳-佩尔捷”效应置“焦耳”效应，“吸热-放热”开关置“吸热”，温度控制器置“升温”，按 $4.7℃\cdot h^{-1}$ 左右速率升温，记录“热流-时间”谱 7h，按式(3-3)右端除以恒定升温速率 β 和记录热流曲线的总时间 t 值，但此时式(3-3)中的 V_n 改为 V_p，V_p 为等速升温 7h 内的基线漂移量；B_n 改为 B_p，B_p 为等速升温条件下测量期内热流曲线离开基线的最大距离(单位：mm)。

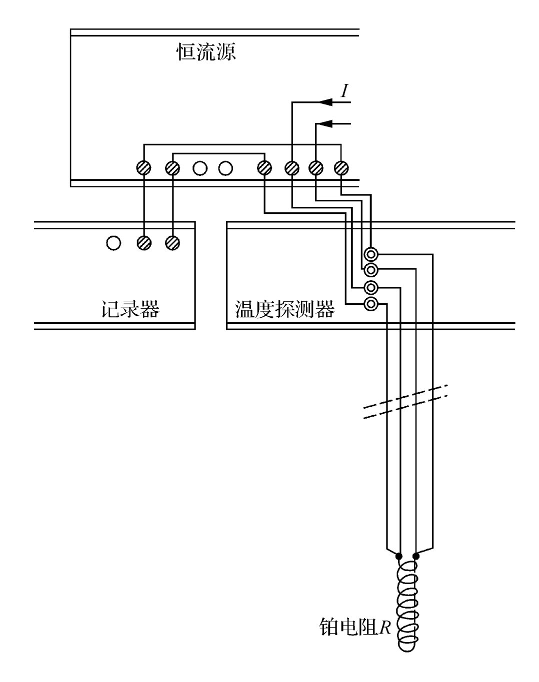


图 3-1　仪器检定线路图

其结果应符合表 3-1 的规定。

例如，在 $T_1=154.2℃$，$T_2=193.0℃$，$V_a=250\mu V$，$V_{输出}=10mV$，$V_R=5mV$，$B_R=250mm$，走纸速率 $5mm \cdot min^{-1}$，开机 7h 条件下，得 $B_p=73mm$，算得 $\beta=4.45℃ \cdot h^{-1}$ 时，$t=7h$ 内的基线稳定性指标

$$V_p=\frac{V_a \cdot V_R \cdot B_p}{V_{输出} \cdot B_R \cdot \beta \cdot t}=\frac{250\mu V \times 5mV \times 73mm}{10mV \times 250mm \times 4.45℃ \cdot h^{-1} \times 7h}=1.17\mu V \cdot ℃^{-1}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

3.3.5　量热常数的检定

(1) 按仪器说明书将仪器在预定温度恒温 4h 以上。

(2) 将两个已知精确电阻值的焦耳池分别置于热量计的测量池和参考池内，恒温 2h 以上。

(3) 开启微伏放大器的记录器电源开关。

(4) 连接焦耳池与恒电流源的导线。

(5) 开启恒电流源的电源开关，选择适当的焦耳效应电流值。

(6) 开启积分仪和打印机的电源开关，积分仪选择开关置于“0”位；分频开关于“1”位。

(7) 根据焦耳效应电流值的大小，选择放大器和记录器的灵敏度和量程及适当的走纸速率。

(8) 将转换开关置测量挡。

(9) 将积分仪选择开关置内积分位置，调零使表头指针为“0”，清除打印机的内存数据。

(10) 选择一合适的记录基线，开启记录器走纸开关，开始记录曲线。

(11) 开启恒电流源焦耳效应电流连续供电开关。

(12) 观察记录曲线的变化，当曲线到达最高点不再变化时，连续自动打印每间隔 100s 的积分数(n)6 次以上，然后取 n 的 6 次平均值进行计算。

(13) 量热常数按下式计算：

$$K = \frac{I^2 \cdot R \cdot \Delta t}{\bar{n}} \tag{3-4}$$

式中，K 为量热常数，J·字$^{-1}$；R 为检定温度下的焦耳池电阻值，Ω；Δt 为积分打印时间间隔，s；I 为焦耳效应电流值，A；$\bar{n}$ 为一定时间间隔内积分数的平均值，字。

其结果应符合表 3-1 的规定。

例如，在热量计温度为 95.2℃，焦耳效应电流 $I=\sqrt{10}$ mA，放大器 $V_a=1000\mu V$，$V_{输出}=10000\mu V$，记录器 $V_R=10mV$，走纸速率 2.5mm·min^{-1}，积分打印时间 100s，焦耳效应测量器电阻值 $R=999\Omega$ 条件下，得如图 3-2 所示热平衡时的最大热电势 $E_0=0.660mV$，$\Delta t=100s$ 内的积分数 $\bar{n}=526$ 字，停止对焦耳池供电至热流曲线回到基线所包围的面积 $n'=1133$ 字，算得 95.2℃时的量热常数

$$K = \frac{I^2 \cdot R \cdot \Delta t}{\bar{n}} = \frac{(\sqrt{10}\times 10^{-3}\,A)^2 \times 999\Omega \times 100s}{526\,字} = 18.99\times 10^{-4}\,J\cdot 字^{-1}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

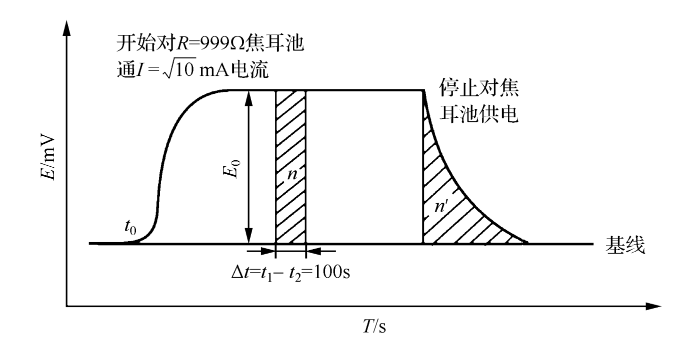


图 3-2　计算仪器常数用的热流曲线示意图

3.3.6　热功率常数的检定

热功率常数的检定按 3.3.5 节进行。按下式计算热功率常数：

$$A = \frac{I^2 \cdot R}{1000 E_0} \tag{3-5}$$

式中，A 为热功率常数，$mW \cdot mV^{-1}$；

$$E_0 = V_{mm} B / 1000$$

式中，E_0 为恒定热电势，mV；V_{mm} 为记录纸单位宽度的电势值，$\mu V \cdot mm^{-1}$，由 V_a、V_R、$V_{输出}$、B_R 值确定，如表 3-2 所示；B 为恒定热流曲线离开基线的距离，mm。

其结果应在表 3-1 的规定范围内。

例如，由 3.3.4 节中的实验结果算得 95.2℃时仪器的热功率常数

$$A = \frac{I^2 \cdot R}{E_0} = \frac{\left(\sqrt{10} \times 10^{-3} \mathrm{A}\right) \times 999\Omega}{0.660\mathrm{mV}} = 15.14\mathrm{mW} \cdot \mathrm{mV}^{-1}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

3.3.7　时间常数的检定

按 3.3.4 节进行。按下式计算时间常数：

$$\tau = \frac{K \cdot n'}{E_0 \cdot A} \tag{3-6}$$

式中，τ 为时间常数，s；n' 为停止对焦耳池供电至曲线回到基线所包围的面积，字。

其结果应在表 3-1 的规定范围内。

例如，由 3.3.4 节中的实验结果算得 95.2℃时的时间常数

$$\tau = \frac{K \cdot n'}{E_0 \cdot A} = \frac{18.99 \times 10^{-4} \times 10^3 \mathrm{mJ} \cdot 字^{-1} \times 1133\,字}{0.660\mathrm{mV} \times 15.14\mathrm{mW} \cdot \mathrm{mV}^{-1}} = 215\mathrm{s}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

3.3.8　灵敏度的检定

灵敏度的检定按 3.3.4 节进行。定义热功率常数的倒数值为灵敏度 Γ。

其结果应在表 3-1 的规定范围内。

由 3.3.5 节所得热功率常数实测值算得 95.2℃时灵敏度

$$\Gamma = \frac{1}{A} = \frac{1}{15.14\mathrm{mW} \cdot \mathrm{mV}^{-1}} = 66.05\mu\mathrm{V} \cdot \mathrm{mW}^{-1}$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

由表 3-3 中不同温度（T）下的 K、A、τ 和 Γ 值所得的 Γ、A 和 T 的关系曲线，如图 3-3 所示。

表 3-3　不同温度(T)下的 K、A、τ和 Γ值

T/℃	E_0/μV	n/字	n'/字	$K\cdot10^4$/(J·字$^{-1}$)	A/(mW·mV^{-1})	τ/s	Γ/(μV·mW^{-1})
196.0	604	481	957	20.75	16.54	199	60.46
	606	485	987	20.58	16.49	203	60.64
	604	480	946	20.79	16.54	197	60.46
			平均值	20.71	16.52	200	60.52
154.2	626	501	1047	19.92	15.96	209	62.66
	628	501	1032	19.92	15.90	206	62.89
	628	502	1033	19.92	15.90	206	62.89
			平均值	19.92	15.92	207	62.81
95.2	660	526	1133	18.99	15.14	215	66.05
	660	525	1125	19.04	15.14	214	66.05
	660	252	1127	19.04	15.14	214	66.05
			平均值	19.02	15.14	214	66.05
50.2	665	—	—	—	15.00	—	66.67
	670	533	1179	18.74	14.90	221	67.11
	670	533	1174	18.74	14.90	220	67.11
			平均值	18.74	14.93	221	66.96
24.0	664	530	1236	18.83	15.04	233	66.49
	664	530	1199	18.83	15.04	226	66.49
			平均值	18.83	15.04	230	66.49
−104.7	584	465	1091	21.46	17.11	234	58.44
	584	464	1074	21.51	17.11	231	58.44
			平均值	21.48	17.11	232	58.44
−154.8	488	394	840	25.31	20.50	213	48.78

注：实验条件：$I=\sqrt{10}$mA，$R=999\Omega$，$V_a=1000\mu$V，$V_R=10$mV，分频 $d=1$，$\Delta t=100$s。

3.3.9　重复性的检定

重复 3.3.4 节 6 次，二次测量时间间隔不少于 1h，然后按下式计算 E_0(或 n')值的重复性：

$$\gamma=\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(X_i-\bar{X})^2}{n-1}}\Big/\bar{X} \tag{3-7}$$

式中，γ为 E_0(或 n')值的重复性；X_i 为 E_0(或 n')值，μV(或字)；X 为 E_0(或 n')值

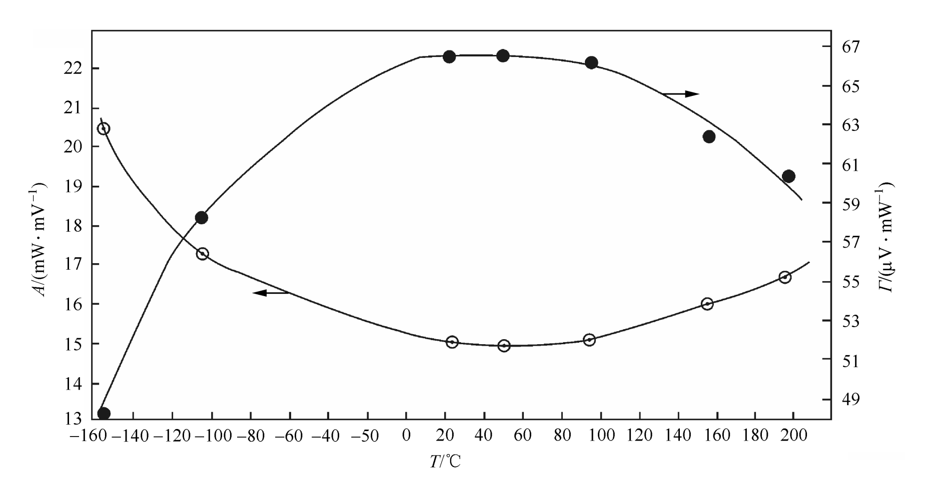


图 3-3　A、Γ与 T 的关系图

的 n 次平均值，μV（或字）；n 为测量次数，此处 $n=6$。

其值应符合表 3-1 中的规定。

例如，由表 3-4 中的 E_0 和 n'值算得 154.2℃时实验的重复性

峰高法

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6}(E_{0i}-\bar{E}_0)^2}{6-1}}\Bigg/\bar{E}=0.32\%$$

面积法

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{6}(n_i'-\bar{n}')^2}{6-1}}\Bigg/\bar{n}'=0.56\%$$

表明 E 的重复性符合表 3-1 的规定，而 n'的重复性大于规定值：$<0.5\%$。

3.3.10　分辨率的检定

(1) 在试样和参比物的标准反应器内分别称取(100±0.1)mg 的 TNETB 和氧化铝。

(2) 将上述两个标准反应器同时置于热量计的测量池和参考池内。

(3) 重复 3.3.3 条检定步骤。应能把 TNETB 的晶型Ⅰ→晶型Ⅱ→晶型Ⅲ→熔融转变峰分开。

由放大器 $V_a=1000\mu V$，$V_{输出}=10mV$，记录器量程 5mV，走纸速率 $2.5mm\cdot min^{-1}$，试样量 100mg，升温速率 $4.7℃\cdot h^{-1}$ 条件下所得 TNETB 的热流曲线(图 3-4)知：该仪器能够把 TNETB 的晶型Ⅰ$\xrightarrow[89.3℃]{}$晶型Ⅱ$\xrightarrow[93℃]{}$晶型Ⅲ$\xrightarrow[94℃]{}$熔融转变峰分开，分辨率符合表 3-1 的规定。

表 3-4　量热常数、热功率常数、时间常数、灵敏度和重复性的检定

序号	热量计温度/℃	恒流源焦耳效应电流 I/mA	放大器量程/μV		记录器		焦耳池电阻值 R/Ω	积分器打印时间 t/s	检定结果								
									积分数/字		热电势 E_0/mV	量热常数 K/(10^4 J·字$^{-1}$)	热功率常数 A/(mW·mV^{-1})	时间常数 τ/s	灵敏度 A^{-1}/(μV·mW^{-1})	重复性/%	
			V_a	$V_{输出}$	V_R/mV	走纸速率/(mm·min^{-1})			n	n'						峰高值	面积值
1	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	503	1033	0.628	19.92	15.96	206	62.66	0.32	0.56
2	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	500	1032	0.628	19.92	15.96	206	62.66		
3	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	501	1032	0.626	19.92	15.96	209	62.66		
4	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	501	1019	0.628	19.96	15.90	204	62.89		
5	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	502	1023	0.628	19.92	15.90	204	62.89		
6	154.2	$\sqrt{10}$	1000	10000	10	2.5	999	100	502	1026	0.632	19.92	15.80	204	63.29		

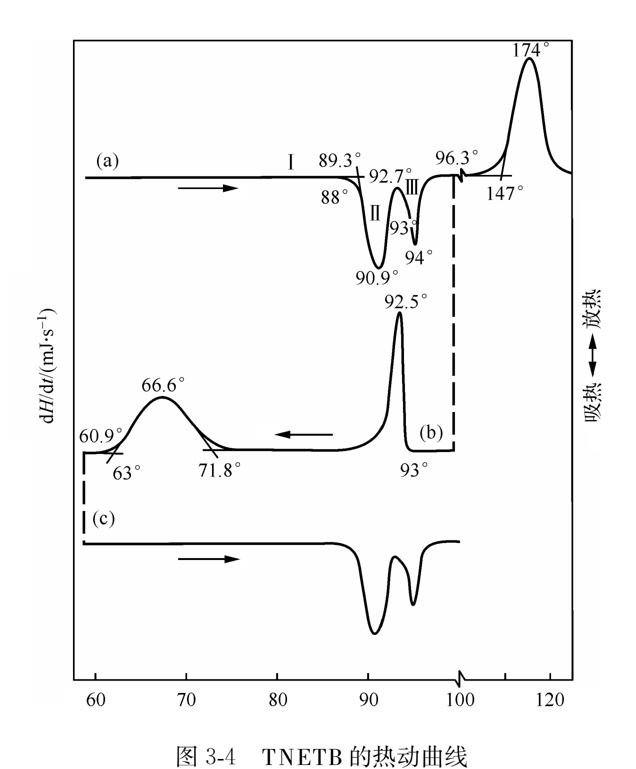


图 3-4　TNETB 的热动曲线

(a) 以 4.7℃·h^{-1}的速率升温;(b) 以 3.4℃·h^{-1}的速率降温;(c) 以 4.7℃·h^{-1}的速率升温

3.3.11　焦耳池电阻的检定

接通 1271 型数字多用表电源,预热 1h 以上。用四线连接 1271 型数字多用表输入端并短路,进行电阻各量程清零。焦耳池恒定在(25±0.1)℃,按图 3-5 接好线路,选择适当量程连续测量 6 次,取 6 次读数的平均作为焦耳池电阻的实测值。上述电阻值测定也可按 JJG166—88《直流标准电阻器的检定规程》进行。焦耳池电阻示值与焦耳池电阻实测值的误差按下式计算:

$$\Delta R = \frac{|R_{示} - \bar{R}_{测}|}{\bar{R}_{测}} \times 100\% \tag{3-8}$$

式中,ΔR 为焦耳池电阻示值与实测值的误差,%;$R_{示}$ 为焦耳池电阻示值,Ω;$\bar{R}_{测}$ 为焦耳池电阻 6 次实测平均值,Ω。

其结果应符合表 3-1 的规定。

6 次实测值示于表 3-5 中。由此算得示值与实测值的误差

$$\Delta R = \frac{|R_{示} - \bar{R}_{测}|}{\bar{R}_{测}} \times 100\% = \frac{|999 - 999.017|}{999.017} \times 100\% = 0.0017\%$$

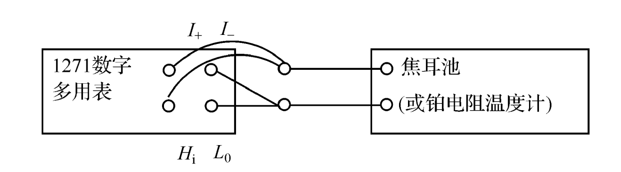


图 3-5　检测焦耳池电阻的线路示意图

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

表 3-5　电阻示值的检定

序号	示值/Ω	实测值/Ω	序号	示值/Ω	实测值/Ω
1	999	999.016	4	999	999.016
2	999	999.016	5	999	999.018
3	999	999.017	6	999	999.017

3.3.12　恒电流源(恒功率源)电流(功率)的检定

接通恒电流源和 1271 型数字多用表电源，预热 1h 以上。用两线接通 1271 型数字多用表电压输入端，按直流电压键，短路输入端并按输入零键消零后按图 3-6 接好线路。按电源键，选择适当量程，对焦耳效应电流的 12 挡和佩尔捷效应电流的 14 挡的每一挡连续测量 6 次，取每挡 6 次读数的平均值。标准偏差按式(3-7)分子项计算。恒电流源电流示值与 6 次实测平均值的误差按下式计算：

$$\Delta I = \frac{|I_{示} - \bar{I}_{测}|}{\bar{I}_{测}} \times 100\% \tag{3-9}$$

式中，ΔI 为恒电流源电流示值与 6 次实测平均值的误差，%；$I_{示}$ 为恒电流源的电流示值，mA；$\bar{I}_{测}$ 为恒电流源电流 6 次实测平均值，mA。

其结果应符合表 3-1 的规定。

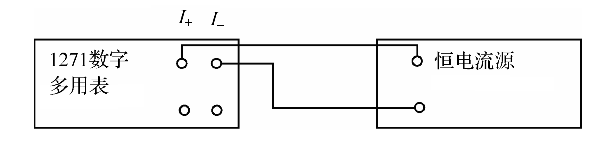


图 3-6　仪器电流检定线路示意图

检定结果示于表 3-6 和表 3-7 中。以佩尔捷电流 $10\sqrt{3}$mA 为例的示值与实测值的误差

$$\Delta I = \frac{|I_{示} - \bar{I}_{测}|}{\bar{I}_{测}} \times 100\% = \frac{|10\sqrt{3} - 17.307|}{17.307} \times 100\% = 0.078\%$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

表 3-6　恒流源佩尔捷效应电流示值的检定

示值/mA	实测值/mA						示值·10/mA	实测值·10/mA					
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
1	0.99915	0.99914	0.99914	0.99913	0.99913	0.99913	1	0.099940	0.099939	0.099933	0.099941	0.099942	0.099941
$\sqrt{3}$	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	$\sqrt{3}$	0.17310	0.17310	0.17310	0.17310	0.17310	0.17310
$\sqrt{10}$	3.1595	3.1594	3.1594	3.1594	3.1594	3.1594	$\sqrt{10}$	0.31597	0.31598	0.31598	0.31598	0.31599	0.31599
$\sqrt{30}$	5.4726	5.4726	5.4726	5.4725	5.4726	5.4726	$\sqrt{30}$	0.54730	0.54730	0.54731	0.54731	0.54731	0.54731
10	9.9919	9.9918	9.9919	9.9918	9.9918	9.9918	10	0.99925	0.99925	0.99926	0.99926	0.99926	0.99926
$10\sqrt{3}$	17.307	17.307	17.307	17.307	17.307	17.307	$10\sqrt{3}$	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308
$10\sqrt{10}$	31.593	31.593	31.593	31.593	31.593	31.593	$10\sqrt{10}$	3.1596	3.1596	3.1596	3.1596	3.1596	3.1596

表 3-7　恒流源佩尔捷效应电流示值的检定

示值/mA	实测值/mA						示值·10/mA	实测值·10/mA					
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6
1	0.99916	0.99916	0.99915	0.99915	0.99919	0.99919	1	0.09994	0.09994	0.09994	0.09994	0.09994	0.09994
$\sqrt{3}$	1.73080	1.73080	1.73080	1.73078	1.73077	1.73077	$\sqrt{3}$	0.17310	0.17310	0.17310	0.17309	0.17309	0.17310
$\sqrt{10}$	3.1596	3.1596	3.1596	3.1596	3.1595	3.1595	$\sqrt{10}$	0.31599	0.31599	0.31599	0.31599	0.31599	0.31600
$\sqrt{30}$	5.4728	5.4728	5.4728	5.4728	5.4727	5.4727	$\sqrt{30}$	0.54731	0.54731	0.54732	0.54732	0.54732	0.54732
10	9.9922	9.9922	9.9922	9.9922	9.9921	9.9921	10	0.99926	0.99927	0.99928	0.99927	0.99926	0.99926
$10\sqrt{3}$	17.308	17.308	17.308	17.308	17.307	17.308	$10\sqrt{3}$	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308	1.7308

3.3.13　示值温度的检定

按图3-5接好线路。按3.2.10节的步骤,在−196～+200℃温度范围内每隔20℃选择一点,用置于测量池内的一级标准铂电阻温度计进行电阻值测量。将“电阻-温度”关系表查得的温度值与显示器的示值温度进行比较,示值温度与实测值的误差按下式计算:

$$\Delta T=\frac{|T_{示}-\bar{T}_{测}|}{\bar{T}_{测}}\times 100\% \qquad (3\text{-}10)$$

式中,ΔT 为示值温度与6次实测温度平均值的误差,%;$T_{示}$ 为示值温度,℃;$\bar{T}_{测}$ 为6次实测温度平均值,℃。

其结果应符合表3-1的规定。

检定结果如表3-8所示。据此,算得示值与实测值的误差

$$\Delta T=\frac{|T_{示}-\bar{T}_{测}|}{\bar{T}_{测}}\times 100\%=\frac{|25.2-25.3|}{25.3}\times 100\%=0.395\%$$

该值符合检定规程中表3-1的规定。

表3-8　热量计温度示值与实测值

序号	示值/℃	实测值		序号	示值/℃	实测值	
		电阻值/Ω	温度/℃			电阻值/Ω	温度/℃
1	25.2	109.885	25.3	4	25.2	109.887	25.3
2	25.2	109.884	25.3	5	25.2	109.886	25.3
3	25.2	109.886	25.3	6	25.2	109.887	25.3

3.3.14　量热准确度的检定

按仪器说明书要求,将仪器在25℃恒定4h以上。操作条件:放大器量程1000μV,记录器量程50mV,走纸速率5mm·min^{-1},自动打印积分数时间间隔100s。采用(9.00±0.01)g二次去离子水和(0.1863±0.0001)g氯化钾(试样质量校正至真空中的质量),$n(KCl)/n(H_2O)=1:200$ 分开装填体积为15mL的测量池。另一参考池内装填(9.00±0.01)g的水。热平衡后用快门线同时推开参考池和测量池的试样皿,使氯化钾和水混合。要求6次实测平均值与美国国家标准局公布的值(17518J·mol^{-1})的误差应符合表3-1的规定。

实测值与文献值的比较列在表3-9中,两者相差

$$\Delta H=\frac{|\Delta H_{示}-\Delta\bar{H}_{测}|}{\Delta\bar{H}_{测}}\times 100\%=\frac{17518-17426}{17246}\times 100\%=0.53\% \qquad (3\text{-}11)$$

该值符合检定规程中表3-1的规定。

表 3-9　量热准确度的检定

放大器 量程/μV		积分器	记录器		实验温度下的量热常数 K	KCl 质量	H_2O 质量	溶解焓值 ΔH_{sol}		
V_a	$V_{输出}$	打印时间 t/s	V_R/mV	走纸速率 /(mm·min^{-1})	/(10^4 J·字$^{-1}$)	/g	/g	实测值 /(J·mol^{-1})	文献值 /(J·mol^{-1})	相对误差/%
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1863	9.0000	17419.6	17518±1%	0.56
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1865	9.0028	17425.0	17518±1%	0.53
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1861	9.0020	17422.8	17518±1%	0.55
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1870	9.0078	17430.2	17518±1%	0.50
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1859	8.9990	17432.5	17518±1%	0.49
1000	10000	100	50	5	18.451	0.1868	8.9995	17425.7	17518±1%	0.53

注：试样质量校正，用公式 $W_V = W_a\left[1+\left(\frac{1}{d_0}-\frac{1}{d_{砝码}}\right)\rho_{空气}\right]$，式中，$W_V$ 为试样在真空中的物质，g；W_a 为试样在空气中的称重，g；d_0 为代测物密度，KCl 的 M=74.56，d_0=1.984g·cm^{-3}；$d_{砝码}$为砝码密度，对黄铜镀铬砝码，$d_{砝码}$=8.4g·cm^{-3}；对不锈钢砝码，$d_{砝码}$=7.85g·cm^{-3}；对铝砝码，$d_{砝码}$=2.70g·cm^{-3}；$\rho_{空气}$为空气密度，$\rho_{空气}$=0.0012g·cm^{-3}。

3.3.15　积分打印时间的检定

接通积分仪和打印机电源，预热 1h 以上，置打印机于自动挡，置积分打印时间间隔于 100s，自动打印 8 次，与分度值为 0.1s 的秒表的实测值比较。积分打印时间与 6 次实测平均值的误差按下式计算：

$$\Delta t = \frac{|t_{示} - \bar{t}_{测}|}{\bar{t}_{测}} \times 100\% \tag{3-12}$$

式中，Δt 为积分打印时间与 6 次实测值的误差，%；$t_{示}$ 为积分打印时间，s；$\bar{t}_{测}$ 为 6 次实测平均值，s。

其结果应符合表 3-1 的规定。

比较表 3-10 所列积分打印时间示值与实测值，可知两者相差

$$\Delta t = \frac{|t_{示} - \bar{t}_{测}|}{\bar{t}_{测}} \times 100\% = \frac{|100 - 100.01|}{100.01} \times 100\% = 0.01\%$$

该值符合检定规程中表 3-1 的规定。

表 3-10　积分打印时间示值与实测值

序号	示值/s	实测值/s	序号	示值/s	实测值/s
1	100	100.03	4	100	100.15
2	100	99.90	5	100	99.99
3	100	99.97	6	100	100.04

习　　题

3-1　什么是微热量计的量热常数 K、灵敏度 Γ、热功率常数 A、时间常数 τ?

3-2　扼要分析微热量计的技术指标与测试精度的关系？

3-3　RD496-2000 微热量计的实验数据保存在何处？它是如何保存的？

3-4　如何用“CK2000 历史数据处理”软件显示、读取以往某实验记录，或者正在进行的实验中较早的(50000～100000s 以前的)、当前实时界面上已经消失的数据？

3-5　如何将文件 abc.txt 记录的一次实验结果中的 T_B 修改为绝对温度(K)，热电势修改为单位物质发热功率($W \cdot mol^{-1}$)?

3-6　根据 30℃时由恒定热功率(W)产生的恒定热电势(E_0)数据

序号	1	2	3	4	5	6
W/mW	0.1376	0.8216	3.989	4.854	6.852	10.426
E_0/μV	23.6	140.4	683.6	832.1	1174.2	1782.0

计算 30℃时该热量计的灵敏度 Γ 和量热常数 A。

3-7　依据 30℃时微热量计 $E/\mu V$-t/s 热流曲线峰面积 $S/(\mu V \cdot s)$对应的热量 Q/J 数据

序号	1	2	3	4	5	6
S	137221	140485	140349	139726	138979	138231
Q	0.8580	0.8585	0.8585	0.8583	0.8583	0.8584

计算该热量计在 30℃时的量热常数 A。

3-8　怎样消除热流曲线波形短时干扰对测量结果的影响?

3-9　已知放大器量程 $V_a=10\mu V$,放大器输出量程 $V_{输出}=10mV$,记录器量程 $V_R=1mV$,记录纸宽度 $B_R=250mm$,试问 V_{mm} 值(记录纸上每 1mm 高度代表多少微伏)是多少? 若 V_R 选 2.5mV、5mV、10mV、100mV,V_{mm} 值又各是多少?

3-10　简述检定 Calvet 微热量计测温单元选用 $8\frac{1}{2}$位数字电压表的理由。

3-11　用 496 只热电偶组成的热电堆测量热电势时,测得热量计的灵敏度 $S_{496}=(63.994\pm 0.042)\mu V \cdot mW^{-1}$,试问用其中 372 只热电偶组成的热电堆测量热电势时该热量计的 S_{372} 值是多少?

第4章　量热系统可靠性(准确度和精密度)的检验方法

4.1　方法1. 用KCl在水中的$\Delta_{diss}H_m^\ominus$值检验[9]

检验用KCl,M=74.5510g·mol^{-1},系基准物,在去离子水中的溶解焓用摩尔溶解焓$\Delta_{sol}H_m^\ominus(xH_2O)$表示时,单位为J·mol^{-1}或kJ·mol^{-1};用比溶解焓$\Delta_{sol}h^\ominus(xH_2O)$表示时,单位为J·g^{-1}或J·kg^{-1},典型反应式为

$$KCl(cr)+xH_2O(l)=KCl(xH_2O)(l)$$

$$x=500\text{时},\Delta_{sol}H_m^\ominus(500H_2O)=(17.584\pm0.017)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{sol}h^\ominus(500H_2O)=(235.86\pm0.23)\ J\cdot g^{-1}$$

$$x=2000\text{时},\Delta_{sol}H_m^\ominus(2000H_2O)=(17.47\pm0.07)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{sol}h^\ominus(2000H_2O)=(234.34\pm0.94)\ J\cdot g^{-1}$$

为考核BT215型Calvet微热量计量热系统的可靠性,胡荣祖和孟子晖[10]测定了298.15K时纯度为99.999%的KCl晶体在去离子水中的溶解焓。实验条件:放大器量程1000μV,操作温度(298.15±0.005)K,记录仪量程10mV,走纸速率2.5mm·min^{-1},自动积分打印时间100s,298.15K时仪器的量热常数经焦耳效应实验确定,其值为18.451×10^{-4} J·字$^{-1}$。采用水和试样分开装填的体积为15mL的不锈钢试样池,热平衡3h后,用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿,使溶质与溶剂混合,结果如表4-1所示。

表4-1　298.15K时KCl(cr)在去离子水中的溶解焓[10]

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})
12.110	3075	17.238
18.280	2037	17.257
19.452	1914	17.110
29.383	1267	17.316
34.612	1078	17.243
44.620	834	17.179
平均值　17.217±0.053		

注:(1) m表示KCl(cr)的质量;$\Delta_{diss}H_m^\ominus$表示标准摩尔溶解焓;r'表示摩尔比$n(H_2O)/n(KCl)$;

(2) 置信区间±0.053按t检验法在置信度99%下计算。

实测值(17.217±0.53)kJ·mol^{-1}与相同条件下的文献报道值 17.234kJ·mol^{-1}[11]十分接近,两者相差在 0.1% 以内。该实验在绵阳中国工程物理研究院热分析公司的 RD496-2000 型微热量计上进行时,298.15K 下光谱纯 KCl 在去离子水(0.0481g/2.000g)中的实测溶解焓 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$ 为 17.23kJ·mol^{-1}[12],$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$(2000$H_2O$)=(17.238±0.048) kJ·mol^{-1} 与文献报道(17.47±0.07)kJ·mol^{-1}[13]十分吻合,当 $n(KCl)/n(H_2O)$ = 1∶1110 时,实测值 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$ = (17.541±0.032) kJ·mol^{-1}与文献报道值(17.536±0.009)kJ·mol^{-1}相一致,表明这两台仪器的量热系统都是可靠的。

4.2 方法 2. 用 THAM 在 0.1mol·dm^{-3} HCl 溶液中的溶解焓 $\Delta H_m^{\ominus}$ 值检验[9]

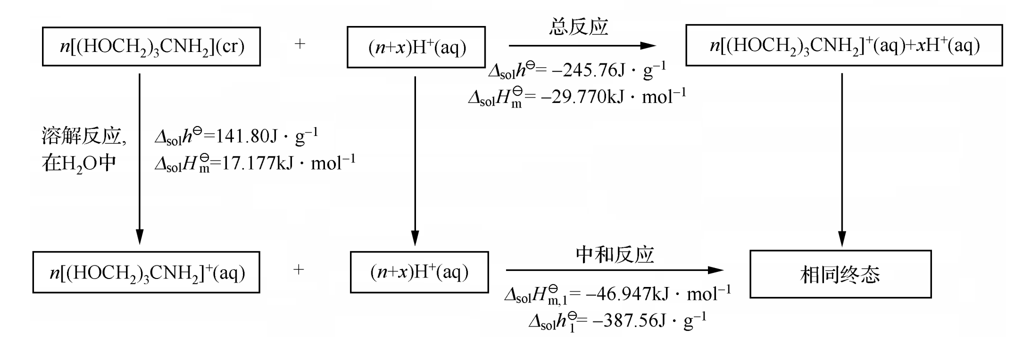
检验用三(羟甲基)氨基甲烷[tris(hydroxylmethyl)aminomethane],缩写为 Tris 或 THAM,分子式:$C_4H_{11}O_3N$,M = 121.1363g·mol^{-1},系基准物,在 0.1mol·dm^{-3} HCl 溶液中的放热反应为

$$n[(HOCH_2)_3CNH_2](cr) + (n+x)HCl(aq) \longrightarrow$$
$$n[(HOCH_2)_3CNH_2]^+(aq) + xH^+(aq) + xCl^-(aq)$$

298.15K 时

$$\Delta H_m^{\ominus} = -(29.770 \pm 0.032)\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta h^{\ominus} = -(245.76 \pm 0.26)\ J \cdot g^{-1}$$

相当于进行了如下热化学循环所示的溶解反应和中和反应:



该反应在 LKB 微热量计上进行时,298.15K 下 THAM 在 0.1mol·dm^{-3}(1dm = 0.1m)HCl 溶液中的溶解焓值如表 4-2 所示。实测值 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$ = −(29.73±0.004) kJ·mol^{-1}与文献报道值−(29.770±0.032)kJ·mol^{-1}较吻合,说明采用的量热系统是可靠的。

表4-2　298.15K时THAM(cr)在0.1mol·dm^{-3} HCl溶液中的溶解焓 $\Delta H_m^{\ominus}$[14]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$/(kJ·$mol^{-1}$)
1	501.3	−29.74
2	499.4	−29.70
3	501.4	−29.69
4	500.8	−29.71
5	500.2	29.81
		平均值 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$=−(29.73±0.04)

4.3　方法3. 用THAM在0.05mol·dm^{-3} NaOH溶液中的 $\Delta H_m^{\ominus}$ 值检验[9]

只要298.15K时THAM在0.05mol·dm^{-3} NaOH溶液中的实验值与推荐值 $\Delta H_m^{\ominus}$=(29.770±0.032)kJ·mol^{-1}和 $\Delta h^{\ominus}$=(141.80±0.19)J·g^{-1}在准确度和精确度方面十分吻合,就可认为所用的量热系统是可靠的。

习　　题

4-1　如何用KCl在去离子水中的溶解焓实验中标定热量计的灵敏度?

4-2　根据25℃时pH=8,浓度为0.1mol/1000g的Tris溶液与浓度为0.1mol/1000g的HCl溶液的质子化反应热数据

序号	1	2	3	4	5	6	7
HCl/mmol	0.03998	0.04034	0.03866	0.03866	0.03820	0.04035	0.04402
Q/J	1.897	1.914	1.830	1.882	1.812	1.914	2.008

(1)计算25℃时Tris与HCl的质子化反应焓 ΔH;

(2)写出该质子化反应的热化学方程式。

4-3　依据30℃时pH=8,浓度为0.1mol/1000g的Tris溶液与浓度为0.1mol/1000g的HCl溶液的质子化反应热数据

序号	1	2	3	4	5	6	7
HCl/mmol	0.04365	0.04497	0.04443	0.04247	0.04399	0.04578	0.04553
Q/J	2.056	2.119	2.093	2.001	2.072	2.157	2.145

计算30℃时Tris与HCl的质子化反应焓 ΔH。

4-4　根据NaOH水溶液中β-CD与Cu(Ⅱ)包结作用焓数据:ΔH=−184.2kJ·mol^{-1},

(1)分析、推测该包结物的结构信息;(2)写出 β-CD 与 Cu(Ⅱ)在 NaOH 溶液中形成 1∶2 包结物的反应式。已知 β-CD 与对硝基苯酚、苯甲基乙酸的包结作用焓 ΔH 分别为 $-17.57\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$、$-23.85\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

4-5　根据邻醌式同系物的 DSC 数据

	丹参醌Ⅱ-A			丹参醌Ⅱ-B			红根草邻醌		
	T_m/K	ΔH_m /($\mathrm{J\cdot g^{-1}}$)	ΔS_m/($\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$)	T_m/K	ΔH_m /($\mathrm{J\cdot g^{-1}}$)	ΔS_m/($\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$)	T_m/K	ΔH_m /($\mathrm{J\cdot g^{-1}}$)	ΔS_m/($\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$)
		486.8	102.6		479.3	78.4		369.6	78.7
		486.8	104.6		480.5	73.6		369.0	77.4
		487.3	103.8		478.7	74.6		369.0	77.7
		486.8	103.5		479.3	78.6		369.0	78.0
		486.8	103.2		480.5	77.3		369.6	77.8
平均值									

将计算值:ΔS_m、$\overline{T_m}$、$\overline{\Delta H_m}$、$\overline{\Delta S_m}$及标准偏差 $\sigma_{n(n-1)}$填入表中。

4-6　根据相同热分析条件下待测样 TNT 和标样萘的熔融峰面积数据

试样	样品量 W/mg	峰面积 $S/\mathrm{mm^2}$	平均峰面积 $S/\mathrm{mm^2}$	$\dfrac{\bar{S}}{W}$	$\dfrac{\sum_{i=1}^{n}\left(\dfrac{s}{w}\right)}{n}$
TNT	5.00	2200;2230;2240	2223	445	445.04
	5.00	2190;2200;2210	2200	440	
	5.00	2200;2220;2240	2220	444	
	5.00	2210;2230;2240	2227	445.4	
	5.02	2270;2250;2270	2263	450.8	
萘	5.00	3480;3480;3470	3477	695.4	673.24
	5.00	3100;3120;3120	3413	682.6	
	5.00	3220;3240;3260;3260	3245	649	
	5.00	3290;3260;3240	3263	652.6	
	5.01	3370;3440;3330;3410;3440	3440	686.6	

计算 TNT 的熔融焓 ΔH_{TNT} 和熔融熵 ΔS_{TNT}。已知标样的熔点为 80.2℃,熔融焓 $\Delta H_{萘}=146.7\mathrm{J\cdot g^{-1}}$,TNT 的熔点为 80.1℃。

4-7　为得到较精确的待测样的熔融焓 $\Delta H_{待测样}$ 和熔融熵 ΔS,按定量热分析原理,选熔点相近而熔融焓已知的物质作标样,根据公式

$$\Delta H_{待测样}=\frac{\Delta H_{标样}\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{W}\right)_i\Big/n\right]_{待测样}}{\left[\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{W}\right)_i\Big/n\right]_{标样}}$$

由熔融峰面积求待测样熔融焓,再由其熔点值,计算其熔融熵,试根据表中 8 个标样和后 5 个待测样的原始数据

试样	熔点 T_m/℃	物量 W/mg	峰面积 S/mm²			平均峰面积 $\bar{S}$/mm²	$\frac{S}{W}$	$\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{W}\right)_i}{n}$
TNT	80.1	5.00	2200	2250	2240	2223	445.0	445.04
		5.00	2190	2200	2210	2200	440.0	
		5.00	2200	2220	2240	2220	444.0	
		5.00	2210	2230	2240	2240	445.4	
		5.02	2270	2250	2270	2266	450.3	
萘	80.2	5.00	3480	3480	3470	3477	6954	673.24
		5.00	3400	3470	3420	3413	6826	
		5.00	3250	3250	3260	3253	6490	
		5.00	3290	3260	3240	3263	6526	
		5.01	3440	3430	3440	3440	6866	
棕榈酸	64.5	6.01	5760	5760	5730	5740	955.1	965.20
		5.52	5390	5420	5400	5403	978.8	
		5.63	5490	5500	5500	5497	973.4	
		5.32	5100	5090	5100	5097	958.1	
		5.43	5200	5200	5200	5200	957.6	
对溴苯酚	63.5	4.60	2380	2400	2400	2393	520.2	521.42
		5.81	3010	2980	3500	2997	515.8	
		5.05	2700	2080	2680	2686	531.8	
		6.40	3360	3330	3360	3350	509.1	
		4.47	2390	2380	2370	2370	530.2	
联苯甲酰	95.2	5.62	2530	2540	2500	2526	449.5	455.08
		5.50	2530	2540	2530	2533	452.3	
		5.54	2530	2560	2540	2543	467.5	
		5.60	2540	2510	2520	2523	450.1	
		5.61	2550	2540	2520	2536	452.2	
α-萘酚	95.0	5.47	4370	4490	4152	4475	789.0	783.10
		5.11	3080	3870	3270	3873	750.0	
		6.81	3670	5290	5280	5286	804.7	
		6.27	4850	4070	4840	4853	774.1	
		6.01	4760	4730	4150	4747	789.8	

续表

试样	熔点 T_m/℃	物量 W/mg	峰面积 S/mm²			平均峰面积 $\bar{S}$/mm²	$\frac{S}{W}$	$\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{W}\right)_i}{n}$
邻-硝基苯胺	71.2	7.45	4850	4870	4850	4857	652.0	668.00
		6.30	4210	4220	4230	4220	669.8	
		6.07	4050	4040	4050	4047	666.8	
		5.96	4100	4060	4050	4050	679.5	
		6.32	4270	4220	4250	4247	672.0	
巴豆酸	72	5.44	3400	3400	3410	3403	625.6	632.62
		9.98	6270	6290	6280	6280	629.2	
		8.95	5580	5560	5580	5570	622.7	
		5.60	3450	3460	3460	3457	617.3	
		7.87	4880	4860	4860	4867	618.2	
TDPD	95	5.33	3230	3240	3250	3240	607.9	620.22
		5.05	3100	3000	2990	3030	600.0	
		5.76	3690	3600	3570	3640	638.9	
		5.27	3310	3310	3310	3310	628.1	
		5.49	3560	3580	3550	3503	626.2	
TEF	65	5.56	1380	1340	1360	1360	244.6	240.56
		6.61	1550	1550	1570	1557	235.5	
		4.80	1170	1160	1160	1163	242.4	
		5.48	1320	1310	1330	1323	241.5	
		4.62	1110	1110	1090	1103	238.8	
NCM	75	4.69	3110	3120	3120	3117	664.5	652.20
		6.04	3950	3940	3950	3947	651.4	
		6.72	4260	4250	4250	4250	632.4	
		5.78	3810	3840	3830	3827	662.1	
		5.21	3390	3360	3390	3380	648.8	
DNPP	81	6.75	2790	2720	2770	2773	410.8	415.23
		4.59	1850	1850	1820	1840	400.9	
		5.15	2190	2180	2160	2177	422.7	
		8.91	3750	3740	3720	3736	419.3	
		4.36	2070	2040	2050	2053	422.4	

续表

试样	熔点 T_m/℃	物量 W/mg	峰面积 S/mm²			平均峰面积 $\bar{S}$/mm²	$\frac{S}{W}$	$\frac{\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{S}{W}\right)_i}{n}$
MNF	65	7.70	3670	3660	3670	3667	476.2	479.20
		5.21	2600	2560	2590	2583	477.5	
		5.89	2860	2890	2870	2873	407.8	
		7.26	3420	3410	3430	3420	471.1	
		5.84	2840	2810	2820	2823	483.4	

TDPO:2,2,8,8-四硝基-4,6-二氧杂-1,9-壬-二醇二硝酸酯;
TEF:重(2,2,2-三硝基)缩甲醛;
NCM:1,6-二叠氮基-2,5-二硝基-2,5-二氮杂乙烷;
DNPP:邻苯二甲酸二(2,2-二硝基丙基)酯;
MNF:3-甲基-4-硝基氧化呋喃;
标样的 $\Delta H_{标样}$ 文献值数据

标样		TNT	萘	棕榈酸	对溴苯酚	联苯甲酰	α-萘酚	邻-硝基苯胺	巴豆酸
熔融焓 $\Delta H_{标样}$/(J·g^{-1})	实测值	96.99	149.20	158.78	88.58	94.68	159.49	113.68	108.74
	文献值	98.62	146.69	163.93	85.77	92.68	162.93	116.65	105.94
相对误差/%		1.7	−1.7	−3.1	3.2	−2.2	2.1	2.5	−2.6

计算、核实表中 8 个标样的 $\Delta H_{标样}$ 实测值和下表中 5 个待测样的 $\Delta H_{待测样}$ 和 ΔS 值:

待测样	DNPP	TDPD	TEF	NCF	MNF
$\Delta H_{待测样}$/(J·g^{-1})	90.46	129.03	40.79	110.75	81.38
ΔS/(J·K^{-1}·mol^{-1})	109.82	152.21	45.13	82.76	34.81

是否正确。

4-8　根据相同微热检测条件下 4 种比热容标样和 11 种待测样从热平衡状态回到基线所围面积和标样的比热容 $C_{p,2}$ 数据

序号	标样名称	标样质量 m_2/g	积分数 S_2/字		C_p/(J·K^{-1}·g^{-1})	
			平行数据 S_2	$\overline{S_2}$	实测值 $C_{p,1}$	文献值 $C_{p,2}$
1	空池	0	293;293;296;291	293.3		
2	α-Al_2O_3	8.7956	1008;1056;1051;1059	1044		0.7745
3	苯甲酸	3.7750	637;622;631;635	631.3		1.253
4	正庚烷	3.4293	1262;1283;1275	1273		2.242
5	二次蒸馏水	8.7956	7267;7123;7207	7199		4.180

序号	待测样	试样量 m_1/g	积分数 $\overline{S_1}$/字	C_p/(J·K^{-1}·g^{-1})		
				以 α-Al_2O_3 标定时	以苯甲酸标定时	二者平均值
1	复合推进剂	8.7956	1813			
2	推进剂-7	8.2660	1941			
3	双芳-3	8.7956	2386			
4	阻燃包覆层 84-up-47	6.3724	1567			
5	阻燃包覆层 84-up-61	8.1782	1828			
6	波形药	5.5923	696.5			
7	8321	5.2633	661.3			
8	8701	5.1303	708.0			
9	2761-2	5.1792	592.7			
10	8021	5.0471	579.3			
11	PL-4	5.5136	834.3			

将计算所得的 $C_{p,1}$ 和 C_p 值填入表中。

4-9 根据 $C_4H_4N_4O_6$ 炸药的生成焓 $\Delta H_m^\ominus = -180.7 kJ \cdot mol^{-1}$ 和微热量计测得的分解焓 $\Delta H_d = -369.9 kJ \cdot mol^{-1}$ 数据，推测该炸药受热分解的反应方程式。

4-10 试由 298.15K 时 KCl 在水中的溶解焓数据

序号	m/mg	$r_{n(H_2O)/n(KCl)}$	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	13.270	2495	17.196
2	14.190	2333	17.177
3	10.680	3100	17.228
4	13.540	2445	17.285
5	9.160	3614	17.235
6	15.210	2177	17.203
7	15.590	2124	17.308
8	12.340	2683	17.253
9	17.520	1890	17.261

计算量热系统的量热准确度和精密度。已知相同条件下美国标准局的相应数据为

$$\Delta_{sol}H_m^{\ominus} = (17.241 \pm 0.018)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

第 5 章　化学反应热动力学的基础理论

5.1　量热体系的理论模型[15～17]

5.1.1　Tian 方程的微分式

若量热容器中有一热功率为 Ω的热效应发生,则 Ω的大部分以热流量(ϕ)方式通过热电堆流向恒温金属块,小部分使反应器及其内容物的温度升高 $\mathrm{d}\theta_i$,即

$$\Omega = \frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} = \phi + \mu\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t} \tag{5-1}$$

式中

$$\phi = \phi_1 + \phi_2 = \lambda\sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_e) + \gamma\sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_e) = (\lambda + \gamma)\sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_e) = (\lambda + \gamma)\theta \tag{5-2}$$

$$\theta = \sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_e) \tag{5-3}$$

ϕ_1 为热电偶线路传导的热流量,$\mathrm{J \cdot s^{-1}}$;ϕ_2 为第 i 个热电偶接点所覆盖的微小内界面及其未覆盖部分通过对流——辐射方式导出的热流量,$\mathrm{J \cdot s^{-1}}$;λ为热电偶线路的热导率,$\mathrm{J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}}$;$\gamma$为对流-辐射系数,$\mathrm{J \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}}$;$\theta_i$ 为第 i 个热电偶接点所覆盖的内界面处的温度,K;θ_e 为外界面温度,K;n 为热电堆中的热电偶数;μ为反应器及其内容物的有效热容,$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$。

热流通过热电堆产生的热电势 E 为

$$E = \sum_{i=1}^{n} e_i = E_0\sum_{i=1}^{n}(\theta_i - \theta_e) = E_0\,\theta \tag{5-4}$$

式中,e_i 为第 i 个热电偶产生的热电势,μV;E_0 为热电偶的温差电势率,$\mu\mathrm{V \cdot K^{-1}}$。

式(5-4)和式(5-2)联立,得

$$E = E_0\,\theta = \frac{E_0\,\phi}{\lambda + \gamma} \tag{5-5}$$

式(5-4)两边微分,得

$$\mathrm{d}E = E_0\,\mathrm{d}\theta \tag{5-6}$$

将式(5-1)、式(5-2)、式(5-4)～式(5-6)联立,得 Tian 方程(或热动曲线)的第一种微分表达式

$$\Omega=\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=\phi+\mu\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=(\lambda+\gamma)\theta+\mu\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=\left[(\lambda+\gamma)\frac{E}{E_0}\right]+\left(\mu\frac{\mathrm{d}E}{E_0\mathrm{d}t}\right)$$

$$=\frac{\lambda+\gamma}{E_0}\left(E+\frac{\mu}{\lambda+\gamma}\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right)=A_1\left(E+\tau\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}t}\right) \tag{5-7}$$

式中，$A_1=\frac{\lambda+\gamma}{E_0}$，为热功率常数，$\mathrm{W}\cdot\mu\mathrm{V}^{-1}$；$\tau=\frac{\mu}{\lambda+\gamma}$，称时间常数，s。

若上述热交换过程服从 Fourier 定律，且热交换过程的温差 $\theta=\theta_i-\theta_e$ 正比于温差电信号 Δ(mm)或 E(μV)，则

$$\theta=\frac{E}{E_0}=\frac{\Delta}{g} \tag{5-8}$$

式中，g 为检测电信号的仪器常数，$\mathrm{mm}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ 或 $\mu\mathrm{V}\cdot\mathrm{K}^{-1}$。

将式(5-8)代入式(5-7)，得 Tian 方程(或热动曲线)的第二种微分表达式

$$\Omega=\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{d}t}=\dot{Q}=\frac{(\lambda+\gamma)\Delta}{g}+\frac{\mu}{g}\frac{\mathrm{d}\Delta}{\mathrm{d}t}=K\Delta+\Lambda\dot{\Delta} \tag{5-9}$$

式中，$K=\frac{\lambda+\gamma}{g}$，为热量计的热量常数，用峰高法确定 K 时，K 的单位为 $\mathrm{J}\cdot\mathrm{mm}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}$，$\lambda$、$\gamma$的单位为 $\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$，$g$ 的单位为 $\mathrm{mm}\cdot\mathrm{K}^{-1}$；用面积法确定 K 时，K 的单位为 $\mathrm{J}\cdot\mathrm{mm}^{-2}$，$\lambda$、$\gamma$的单位为 $\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$，$g$ 的单位为 $\mathrm{mm}^2\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}$；$\Lambda=\frac{\mu}{g}=\frac{K}{k}$，$\Lambda$ 为热量计的热容常数，$\mathrm{J}\cdot\mathrm{mm}^{-1}$，$K$ 为热量常数，$\mathrm{J}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{mm}^{-1}$，$g$ 的单位为 $\mathrm{mm}\cdot\mathrm{K}^{-1}$，$k$ 为量热体系的冷却常数，s^{-1}。

5.1.2　Tian 方程的积分式

由式(5-9)知

$$\mathrm{d}\theta=K\Delta\mathrm{d}t+\Lambda\mathrm{d}\Delta \tag{5-10}$$

$$Q=\int_0^Q\mathrm{d}Q=\int_0^t K\Delta\mathrm{d}t+\Lambda\int_0^\Delta\mathrm{d}\Delta \tag{5-11}$$

$$Q=Ka+\Lambda\Delta \tag{5-12}$$

因

$$\dot{a}=\frac{\Delta}{\mathrm{d}t}\mathrm{d}t=\frac{\mathrm{d}a}{\mathrm{d}t}=\Delta$$

故

$$\Omega=\dot{Q}=K\dot{a}+\Lambda\dot{\Delta} \tag{5-13}$$

式中，Q 为化学反应的“t 前放热量”；a 为热动力曲线下的“t 前峰面积”；Δ 为热动曲线上的“t 时峰高”。

式(5-12)称 0～t 时间范围内积分的 Tian 方程的积分式。

若对反应的全过程进行积分，则由如图 5-1 所示热动曲线离开基线点的条件：

$t=t_0=0,\Delta_1=0,Q_1=0$和回到基线的条件：$t=t_\infty,\Delta_2=0,Q_2=Q_\infty$，得0～∞时间范围内积分的 Tian 方程的积分式

$$Q_\infty=\int_{Q_1}^{Q_2}\mathrm{d}Q=\int_{t_0}^{t_\infty}K\Delta\mathrm{d}t+\Lambda\int_{\Delta_1}^{\Delta_2}\Lambda\mathrm{d}\Delta=K\Delta+\Lambda(\Delta_2-\Delta_1)=KA \tag{5-14}$$

式中，Q_∞为化学反应放出的总热量；A为热动曲线下的总面积。因此

$$(A-a)=a^* \tag{5-15}$$

称为热动曲线下的“t后峰面积”。

Δ、Δ^*、a、a^* 就是热动曲线[图 5-1(a)]在 t 时刻的热谱数据。$t=t_m$，$\dot{\Delta}=0$ 时的三个热谱数据 Δ_m、a_m、a_m^* 特别重要，称为热动曲线的特征数据，如图 5-1(b)所示。

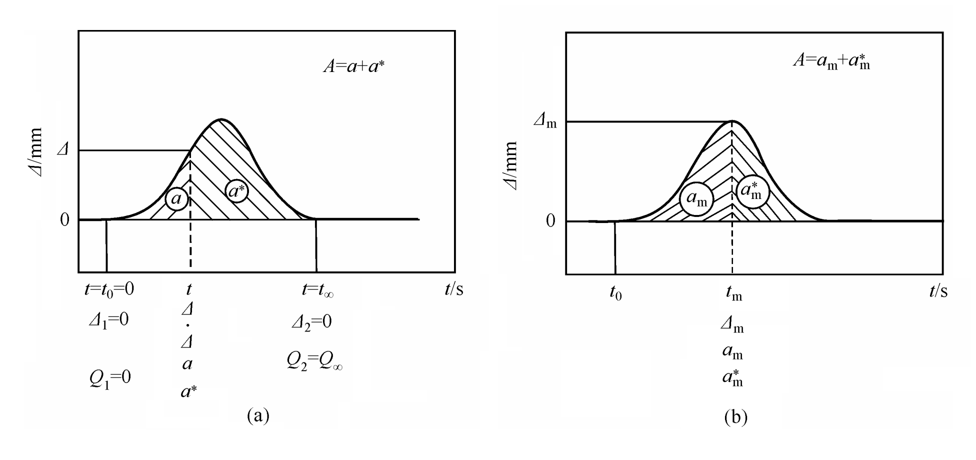


图 5-1　描述 t 时刻热谱数据(Δ、Δ^*、a、a^*)(a)和 t_m 时刻热谱特征数据(Δ_m、a_m、a_m^*)(b)的热动曲线示意图

5.1.3　热动力学反应速率的积分变换方程

由量热体系冷却常数定义式

$$k=\frac{K}{\Lambda}$$

和 Tian 方程的第二种微分表达式

$$\Omega=K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}$$

可知

$$\dot{\Delta}+k\Delta=\frac{k\Omega}{K} \tag{5-16}$$

式(5-16)两边同乘 e^{kt}，得

$$e^{kt}\dot{\Delta}+k\Delta e^{kt}=\frac{k\Omega}{K}e^{kt} \tag{5-17}$$

$$e^{kt}\frac{d\Delta}{dt}+ke^{kt}\Delta=\frac{k\Omega e^{kt}}{K} \tag{5-18}$$

$$e^{kt}d\Delta+ke^{kt}\Delta dt=\frac{k\Omega e^{kt}}{K}dt \tag{5-19}$$

$$d(\Delta e^{kt})=\frac{k\Omega e^{kt}}{K}d(kt) \tag{5-20}$$

式(5-20)两边从0到 t 积分

$$\int_0^t d(\Delta e^{kt})=\frac{1}{K}\int_0^t \Omega e^{kt}d(kt) \tag{5-21}$$

得热动力学反应速率 Ω 的积分变换方程

$$K\Delta e^{kt}=\frac{1}{K}\int_0^t \Omega e^{kt}d(kt) \tag{5-22}$$

5.2　反应体系的状态变化[15]

对 c 种组分(A_1,A_2,…,A_c)在体积为 V 的均相的封闭体系内进行的化学反应,反应的计量方程可写为

$$O=\sum_{i=1}^{c}\nu_i A_i$$

式中,ν_i 为组分 A_i 的计量数,并规定反应物的计量数为负,产物的计量数为正。

Prigogine 和 Defay[18]定义体系的反应进度 ξ 为

$$\xi=\frac{(n_i-n_{i,0})}{\nu_i} \tag{5-23}$$

式中,n_i 为组分 A_i 在时刻 t 的物质的量,mol;$n_{i,0}$ 为起始物质的量,mol。

Moore 和 Pearson[19]定义体系的反应进度 x 为

$$x=\frac{(C_i-C_{i,0})}{\nu_i} \tag{5-24}$$

式中,C_i 为组分 A_i 在时刻 t 的浓度,mol·dm^{-3},即

$$C_i=\frac{x_i}{V} \tag{5-25}$$

$C_{i,0}$ 为起始浓度,即

$$C_{i,0}=\frac{n_{i,0}}{V} \tag{5-26}$$

两种反应进度的时间变率均可用来表示体系的反应速度。式(5-23)～式(5-26)联立,得

$$\xi=Vx \tag{5-27}$$

因液相反应体系的 V 可视为常数,故

$$\dot{\xi} = V\dot{x} \tag{5-28}$$

由此可知,反应进度 x 或 ξ 可用来描述液相反应体系的状态变化。

5.3 反应进度与能量变化的关系[15,20]

由反应体系的一切状态函数均为 T、P 和 ξ 的函数[17]

$$H = f(T, P, \xi) \tag{5-29}$$

知

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi}\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\mathrm{d}\xi \tag{5-30}$$

式(5-30)代入热力学第一定律的数学表达式

$$\mathrm{d}q = \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P \tag{5-31}$$

得

$$\mathrm{d}q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,\xi} - V\right]\mathrm{d}P + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\mathrm{d}\xi \tag{5-32}$$

定压条件下,式(5-32)变为

$$\mathrm{d}q = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,\xi}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\mathrm{d}\xi \tag{5-33}$$

式(5-33)两边除以 $\mathrm{d}t$,得

$$-\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\dot{\xi} + \dot{q} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{T,\xi}\dot{T} \tag{5-34}$$

式(5-34)与根据热力学第一定律,在定压条件下,量热体系的温升速率 $\dot{T}$ 与体系内化学反应的放热速率 Ω,以及环境和体系间的热交换速率 q 的关系式(5-35)是完全等价的。

$$\Omega + \dot{q} = \varepsilon\dot{T} \tag{5-35}$$

式中,ε 为量热体系的能当量,$\mathrm{J \cdot K^{-1}}$。

若热交换过程服从 Fourier 定律,则对圆筒反应体系,$q = -\lambda F\dfrac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}$,$F = 2\pi rl$。

故

$$\Omega = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\dot{\xi} \tag{5-36}$$

式(5-28)代入式(5-36),得

$$\Omega = -\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}V\dot{x} \tag{5-37}$$

对式(5-30)和式(5-37)在从 0 到 t 的时间范围内积分,得

$$Q=-\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\xi=-\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}Vx \tag{5-38}$$

对反应的全过程进行积分，则有

$$Q_{\infty}=-\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}\xi_{\infty}=-\left(\frac{\partial H}{\partial \xi}\right)_{T,P}Vx_{\infty} \tag{5-39}$$

比较式(5-38)和式(5-39)，得

$$\frac{Q}{Q_{\infty}}=\frac{\xi}{\xi_{\infty}}=\frac{x}{x_{\infty}} \tag{5-40}$$

式(5-40)两边微分，并分别除以 dt，得

$$\frac{\Omega}{Q_{\infty}}=\frac{\dot{\xi}}{\xi_{\infty}}=\frac{\dot{x}}{x_{\infty}} \tag{5-41}$$

方程(5-40)和方程(5-41)称为反应进度的变换方程组，它描述了反应体系在等温定压条件下的能量变化与反应进度的对应关系。

5.4　热动力学方程[15]

由不可逆零级或一级反应

$$A\xrightarrow[\text{或 } k_1]{k_0}\mathrm{P}+\mathrm{heat} \tag{5-42}$$

$$\begin{array}{llll} t=0 & C_0 & 0 & Q=0 \\ t=t & C_0-x & x & Q \\ t=t_{\infty} & 0 & x_{\infty} & Q_{\infty} \end{array}$$

知，体系在等温定压条件下的反应进度与能量变化的对应关系为

$$\frac{C_0-(C_0-x)}{C_0-0}=\frac{0-x}{0-x_{\infty}}=\frac{0-Q}{0-Q_{\infty}} \tag{5-43}$$

$$\frac{x}{C_0}=\frac{x}{x_{\infty}}=\frac{Q}{Q_{\infty}} \tag{5-44}$$

$$\frac{x-C_0}{C_0}=\frac{x-x_{\infty}}{x_{\infty}}=\frac{Q-Q_{\infty}}{Q_{\infty}} \tag{5-45}$$

$$\frac{C_0-x}{C_0}=\frac{x_{\infty}-x}{x_{\infty}}=\frac{Q_{\infty}-Q}{Q_{\infty}} \tag{5-46}$$

$$\frac{\dot{x}}{C_0}=\frac{\dot{x}}{x_{\infty}}=\frac{\dot{Q}}{Q_{\infty}} \tag{5-47}$$

式中，方程(5-44)和方程(5-47)是反应进度变换的方程组。于是有：

(1) 对不可逆零级反应，由反应(5-42)知反应速率方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}=\dot{x}=k_0(C_0-x)^0=k_0 \tag{5-48}$$

由式(5-48),得

$$\mathrm{d}x = k_0 \mathrm{d}t$$

$$\int_0^x \mathrm{d}x = \int_0^t k_0 \mathrm{d}t$$

$$x = k_0 t \tag{5-49}$$

$$k_0 = \frac{x}{t} \tag{5-50}$$

式中,k_0 的量纲为[浓度]·[时间]$^{-1}$。

由式(5-46)和式(5-49)联立,得反应速率方程的积分式

$$\frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{C_0 - kt}{C_0} = 1 - \left(\frac{k_0}{C_0}\right) t \tag{5-51}$$

由式(5-47)和式(5-48)联立,得不可逆零级反应的动力学方程

$$\frac{\dot{x}}{C_0} = \frac{k_0}{C_0} \tag{5-52}$$

由式(5-9)、式(5-12)～式(5-15)和式(5-44)联立,得

$$\frac{x_\infty - x}{x_\infty} = \frac{Q_\infty - Q}{Q_\infty} = \frac{KA - Ka - \Lambda\Delta}{KA} = \frac{K(A-a) - \Lambda\Delta}{KA} = \frac{Ka^* - \Lambda\Delta}{KA} \tag{5-53}$$

$$\frac{x}{C_0} - 1 = \frac{x}{x_\infty} - 1 = \frac{Q}{Q_\infty} - 1 = \frac{x - x_\infty}{x_\infty} = \frac{Q - Q_\infty}{Q_\infty} = \frac{x - C_0}{C_0} \tag{5-54}$$

式(5-51)、式(5-53)和式(5-54)联立,得不可逆零级反应速率方程的积分式

$$\frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{KA - Ka - \Lambda\Delta}{KA} = \frac{Ka^* - \Lambda\Delta}{KA} = 1 - \left(\frac{k_0}{C_0}\right) t \tag{5-55}$$

式(5-55)两端对 t 求微商,得不可逆零级反应的热动力学方程

$$\frac{K\dot{a} + \Lambda\dot{\Delta}}{KA} = k_0 / C_0 \tag{5-56}$$

式(5-9)、式(5-13)和式(5-56)联立,得

$$\frac{K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}}{KA} = k_0 / C_0 \tag{5-57}$$

式(5-9)代入式(5-57),得不可逆零级反应的"热动力学的速度定律"

$$\Omega = K\Delta + \Lambda\dot{\Delta} = \frac{KA k_0}{C_0} \tag{5-58}$$

式(5-58)代入式(5-22),得

$$K\Delta e^{kt} = \int_0^t \frac{KA k_0}{C_0} e^{kt} \mathrm{d}(kt) = \frac{KA k_0}{C_0} e^{kt} \Big|_0^t = \frac{KA k_0}{C_0}(e^{kt} - 1) \tag{5-59}$$

得不可逆零级反应的热动曲线方程

$$\Delta = e^{-kt}\frac{k_0 A}{C_0}(e^{kt}-1) = \frac{Ak_0}{C_0}(1-e^{-kt}) \tag{5-60}$$

(2) 对不可逆一级反应，由反应(5-42)知反应速率方程的微分式

$$-\frac{d(C_0-x)}{dt} = \frac{dx}{dt} = \dot{x} = k_1(c_0-x) \tag{5-61}$$

整理式(5-61)，得

$$\frac{dx}{C_0-x} = k_1 dt \tag{5-62}$$

对式(5-62)两边作定积分

$$\int_0^x \frac{dx}{C_0-x} = \int_0^t k_1 dt \tag{5-63}$$

得不可逆一级反应速率方程的积分式

$$\ln\frac{C_0}{C_0-x} = k_1 t \tag{5-64}$$

$$\frac{C_0-x}{C_0} = e^{-k_1 t} \tag{5-65}$$

$$k_1 = \frac{1}{t}\ln\frac{C_0}{C_0-x} \tag{5-66}$$

式中，k_1 的量纲为[时间]$^{-1}$。

联立方程(5-47)、方程(5-61)和方程(5-65)，得不可逆一级反应的动力学方程

$$\frac{\dot{x}}{C_0} = \frac{\dot{x}}{x_\infty} = \frac{\dot{Q}}{Q_\infty} = k_1 e^{-k_1 t} \tag{5-67}$$

联立方程(5-65)、方程(5-53)和方程(5-54)，得不可逆一级反应速率方程的积分式

$$\frac{C_0-x}{C_0} = \frac{KA-Ka-\Lambda\Delta}{KA} = \frac{Ka^*-\Lambda\Delta}{KA} = e^{-k_1 t} \tag{5-68}$$

式(5-68)两边对 t 求微商，并考虑 $\dot{a}=\Delta$，得不可逆一级反应的热动力学方程

$$0-\frac{K\dot{a}+\Lambda\dot{\Delta}}{KA} = -\frac{K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}}{KA} = -k_1 e^{-k_1 t} \tag{5-69}$$

$$\frac{K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}}{KA} = k_1 e^{-k_1 t} \tag{5-70}$$

式(5-9)、式(5-13)和式(5-70)联立，得

$$\frac{\Omega}{KA} = k_1 e^{-k_1 t} \tag{5-71}$$

$$\Omega = KAk_1 e^{-k_1 t} \tag{5-72}$$

式(5-68)除以式(5-70)，得

$$\frac{Ka^* - \Lambda\Delta}{K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}} = \frac{1}{k_1} \tag{5-73}$$

$$k_1 = \frac{K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}}{Ka^* - \Lambda\Delta} \tag{5-74}$$

式(5-15)代入式(5-74),得不可逆一级反应的热动力学的速度定律

$$k_1 = \frac{K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}}{[K(A - a) - \Lambda\Delta]} \tag{5-75}$$

$$K\Delta + \Lambda\dot{\Delta} = k_1[KA - (Ka + \Lambda\Delta)] \tag{5-76}$$

它与化学动力学的速度定律:$\dot{x} = k_1(C_0 - x)$是等价的,并含有同样的信息。所谓热动力学的速度定律,就是根据热谱数据计算速度常数的理论公式。

式(5-72)代入式(5-22),得

$$K\Delta e^{kt} = \int_0^t (KA)k_1 k e^{kt} e^{-k_1 t} dt = \int_0^t KAk_1 k e^{(k-k_1)t} dt$$
$$= \frac{KAk_1 k}{k - k_1} e^{(k-k_1)t} \Big|_0^t = \frac{KAk_1 k}{k - k_1}[e^{(k-k_1)t} - 1] \tag{5-77}$$

得不可逆一级反应的热动曲线方程[21~23]

$$\Delta = \frac{Ak_1 k}{k - k_1}(e^{-k_1 t} - e^{-kt}) \tag{5-78}$$

(3) 对不可逆等浓度二级反应,由反应(5-79)

$$A + B \xrightarrow{k_2} P + \cdots + heat \tag{5-79}$$

$t = 0$	C_0	0	0	0
$t = t$	$C_0 - x$	$C_0 - x$	x	Q
$t = t_\infty$	0	0	x_∞	Q_∞

知反应速率方程的微分式

$$\frac{dx}{dt} = k_2(C_0 - x)^2 = \dot{x} \tag{5-80}$$

由式(5-80),得

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_0 - x)^2} = \int_0^t k_2 dt \tag{5-81}$$

$$\frac{x}{C_0(C_0 - x)} = k_2 t \tag{5-82}$$

$$k_2 = \frac{1}{t}\frac{x}{C_0(C_0 - x)} \tag{5-83}$$

式中,k_2 的量纲为[浓度]$^{-1}$ · [时间]$^{-1}$,$mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot min^{-1}$。

令 $K_2 = k_2 C_0$,由式(5-82)得

$$\frac{x}{C_0(C_0-x)}=\frac{K_2t}{C_0} \tag{5-84}$$

$$x=\frac{K_2tC_0}{1+K_2t} \tag{5-85}$$

式(5-85)代入式(5-46),得不可逆等浓度二级反应速率方程的积分式

$$\frac{C_0-x}{C_0}=\frac{C_0-\dfrac{K_2tC_0}{1+K_2t}}{C_0}=\frac{1}{1+K_2t} \tag{5-86}$$

联立方程(5-47)、方程(5-80)和方程(5-86),得不可逆等浓度二级反应的动力学方程

$$\frac{\dot{x}}{C_0}=K_2/(1+K_2t)^2 \tag{5-87}$$

式(5-53)、式(5-54)和式(5-86)联立,得

$$\frac{Ka^*-\Lambda\Delta}{KA}=\frac{1}{1+K_2t} \tag{5-88}$$

式(5-15)代入式(5-88),得

$$\frac{Ka^*-\Lambda\Delta}{KA}=\frac{KA-Ka-\Lambda\Delta}{KA}=\frac{1}{1+K_2t} \tag{5-89}$$

式(5-89)两边对 t 求微商,得

$$0-\frac{K\dot{a}+\Lambda\dot{\Delta}}{KA}=-\frac{K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}}{KA}=-\frac{K_2}{1+K_2t} \tag{5-90}$$

$$\frac{K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}}{KA}=\frac{K_2}{(1+K_2t)^2}$$

式(5-88)、式(5-89)、式(5-15)和定义式 $K_2=k_2C_0$ 联立,得不可逆等浓度二级反应的热动力学的速度定律

$$K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}=k_2\left(\frac{C_0}{KA}\right)[KA-(Ka+\Lambda\Delta)]^2 \tag{5-91}$$

将 $\Omega=K\Delta+\Lambda\dot{\Delta}$ 代入式(5-90),得

$$\Omega=\frac{KAK_2}{(1+K_2t)^2} \tag{5-92}$$

式(5-92)代入式(5-22),得等浓度二级反应的热动曲线方程[24]

$$\Delta=A\cdot e^{-kt}\int_0^t K_2e^{kt}\,d(kt)/(1+K_2t)^2 \tag{5-93}$$

(4)对不可逆等浓度 n 级反应,由反应

$$A+B+\cdots\xrightarrow{k_n}P+\cdots+\text{heat} \tag{5-94}$$

$t=0$	C_0	0	0	0
$t=t$	C_0-x	C_0-x	x	Q
$t\to\infty$	0	0	x_∞	Q_∞

$$A_0 = B_0 = \cdots = C_0$$

知，反应速率方程的微分式

$$\frac{dx}{dt} = k_n(C_0 - x)^n = \dot{x} \tag{5-95}$$

由式(5-95)，得

$$\int_0^x \frac{dx}{(C_0 - x)^n} = \frac{(C_0 - x)^{-n+1}}{-n+1}(-1)\Big|_0^x = \frac{(C_0 - x)^{1-n} - C_0^{1-n}}{n-1} = \int_0^t k_n dt = k_n t$$

$$k_n = \frac{1}{t}\frac{(C_0 - x)^{1-n} - C_0^{1-n}}{n-1} \tag{5-96}$$

式中，k 的量纲为[浓度]$^{1-n}$ · [时间]$^{-1}$。

当 $n=1$ 时，k_1 的量纲为 s^{-1}；

当 $n=2$ 时，k_2 的量纲为 $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，$K_2$ 的量纲为 s^{-1}；

当 $n=3$ 时，k_3 的量纲为 $L^2 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$，$K_3$ 的量纲为 s^{-1}。

令 $K_n = k_n C_0^{n-1}$，式(5-96)可改写为

$$\frac{(C_0 - x)^{1-n} - C_0^{1-n}}{n-1} = \frac{K_n t}{C_0^{n-1}} \tag{5-97}$$

$$(n-1)K_n t = (C_0 - x)^{1-n} C_0^{n-1} - 1 \tag{5-98}$$

$$[1 + (n-1)K_n t]^{\frac{1}{n-1}} = \frac{C_0}{C_0 - x} \tag{5-99}$$

式中，K_n 量纲为[时间]$^{-1}$。

由此得不可逆等浓度 n 级反应速率方程的积分式

$$\frac{C_0 - x}{C_0} = \frac{1}{[1 + (n-1)K_n t]^{\frac{1}{n-1}}} \tag{5-100}$$

联立式(5-46)、式(5-96)和式(5-100)，得不可逆等浓度 n 级反应的动力学方程

$$\frac{\dot{x}}{C_0} = \frac{K_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{\frac{n}{n-1}}} \tag{5-101}$$

式(5-53)、式(5-54)和式(5-100)联立，得

$$\frac{KA - Ka - \Lambda\Delta}{KA} = \frac{Ka^* - \Lambda\Delta}{KA} = \frac{1}{[1 + (n-1)K_n t]^{\frac{1}{n-1}}} \tag{5-102}$$

式(5-102)两边对 t 求微商，得

$$\frac{K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}}{KA} = \frac{K_n}{[1 + (n-1)K_n t]^{\frac{n}{n-1}}} \tag{5-103}$$

联立式(5-102)、式(5-103)、式(5-15)和定义式 $K_n = k_n C_0^{n-1}$，得不可逆等浓度的 n 级反应的热动力学的速度定律

$$(K\Delta + \Lambda\dot{\Delta}) = k_n\left(\frac{C_0}{KA}\right)^{n-1}[KA - (Ka + \Lambda\Delta)]^n \tag{5-104}$$

联立式(5-103)、式(5-9)和式(5-22),得不可逆等浓度 n 级反应的热动曲线方程

$$\Delta = A \cdot e^{-kt}\int_0^t \frac{K_n e^{kt} d(kt)}{[1+(n-1)K_n t]^{\frac{n}{n-1}}} \tag{5-105}$$

表5-1汇总了上述不可逆零级、等浓度一级、二级、n 级化学反应的动力学方程、热动力学方程、速度定律和热动曲线方程,以兹比较。

对 $n=3$ 的不可逆等浓度三级反应[25]

$$6HCHO + 4NH_3 \longrightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O \tag{5-106}$$

$t=0$	$6C_0$	$4C_0$	0	0
$t=t$	$6(C_0-x)$	$4(C_0-x)$	x	$6x$

$$\frac{dx}{dt} = k_3(6C_0-6x)^2(4C_0-4x) = 144k_3'(C_0-x)^3, \quad k_3 = 144k_3' \tag{5-107}$$

由方程(5-103)、方程(5-102)和方程(5-105),知

$$\frac{(K\Delta + \Lambda\dot{\Delta})}{KA} = \frac{K_3}{(1+2K_3 t)^{3/2}} \tag{5-108}$$

$$\frac{(Ka^* - \Lambda\Delta)}{KA} = \frac{1}{(1+2K_3 t)^{1/2}} \tag{5-109}$$

$$\Delta = \frac{e^{-kt}\int_0^t AK_3 d(e^{kt})}{(1+2K_3 t)^{3/2}} \tag{5-110}$$

当 $\dot{\Delta}=0$ 时,$t=t_m$,$\Delta=\Delta_m$,$a^*=a_m^*$。据此,由式(5-108)、式(5-109)和式(5-110)知

$$\frac{\Delta_m}{A} = K_3/(1+2K_3 t_m)^{3/2} \tag{5-111}$$

$$(Ka_m^* - \Lambda\Delta_m)/KA = 1/(1+2K_3 t_m)^{1/2} \tag{5-112}$$

$$\Delta_m = e^{-kt_m}\int_0^{t_m} AK_3/(1+2K_3 t)^{3/2} d(e^{kt}) \tag{5-113}$$

若定义 $S=k/K_3$,$\Sigma = S+2kt_m$,S 和 Σ 称等浓度三级反应的无量纲参数,则由式(5-111)和式(5-112)及 $\Lambda = K/k$,知

$$\frac{\Delta_m}{A} = \frac{K_3}{(1+2K_3 t_m)^{3/2}} = \frac{k/S}{\left(1+2\dfrac{k}{S}\dfrac{\Sigma-S}{2k}\right)^{3/2}} = \frac{k}{S\left(\dfrac{S+\Sigma-S}{S}\right)^{3/2}}$$

$$= \frac{k}{S\left(\dfrac{\Sigma}{S}\right)^{3/2}} = \frac{kS^{1/2}}{\Sigma^{3/2}} \tag{5-114}$$

表 5-1　不可逆化学反应的动力学方程、热动力学方程、热动力学的速度定律和热动曲线方程[15]

反应级数	不可逆化学反应			不可逆化学反应的热动力学方程		不可逆化学反应	
	速率方程(速度定律)		动力学方程			热动力学的速度定律	热动曲线方程
	微分式 $\dot{x}=f(x)$	积分式 $(x_\infty-x)/x_\infty=F(t)$	$\dot{x}/x_\infty=-F'(t)$	$(Ka^*-\Lambda\dot{\Delta})/KA=F(t)$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})/KA=F(t)$	$\Omega=F(\Delta,a)$	$\Delta=\phi(t)$
零级反应	$\dot{x}=k_0$	$(C_0-x)/C_0=1-(k_0/C_0)t$	$\dot{x}/C_0=k_0/C_0$	$(Ka^*-\Lambda\Delta)/KA=1-(k_0/C_0)t$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})/KA=k_0/C_0$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})=k_0(KA/C_0)$	$\Delta=A(k_0/C_0)(1-\mathrm{e}^{-k_1t})$
一级反应	$\dot{x}=k_1(C_0-x)$	$(C_0-x)/C_0=\mathrm{e}^{-k_1t}$	$\dot{x}/C_0=k_1\mathrm{e}^{-k_1t}$	$(Ka^*-\Lambda\Delta)/KA=\mathrm{e}^{-k_1t}$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})/KA=k_1\mathrm{e}^{-k_1t}$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})=k_1[KA-(Ka-\Lambda\Delta)]$	$\Delta=A[k_1k/(k-k_1)](\mathrm{e}^{-k_1t}-\mathrm{e}^{-kt})$
二级反应[1]	$\dot{x}=k_2(C_0-x)^2$	$(C_0-x)/C_0=1/(1+K_2t)$	$\dot{x}/C_0=K_2/(1+K_2t)^2$	$(Ka^*-\Lambda\dot{\Delta})/KA=1/(1+K_2t)$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})/KA=K_2/(1+k_2t)^2$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})=k_2(C_0/KA)[KA-(Ka+\Lambda\Delta)]^2$	$\Delta=A\mathrm{e}^{-kt}\int_0^t K_2\mathrm{e}^{kt}\mathrm{d}(kt)/(1+K_2t)^2$
n级反应[2]	$\dot{x}=k_n(C_0-x)^n$	$(C_0-x)/C_0=1/[1+(n-1)K_nt]^{\frac{1}{n-1}}$	$\dot{x}/C_0=K_n/[1+(n-1)K_nt]^{\frac{n}{n-1}}$	$(Ka^*-\Lambda\dot{\Delta})/KA=1/[1+(n-1)K_nt]^{\frac{1}{n-1}}$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})/KA=K_n/[1+(n-1)K_nt]^{\frac{n}{n-1}}$	$(K\Delta+\Lambda\dot{\Delta})=k_n(C_0/K\Lambda)^{n-1}[KA-(Ka+\Lambda\Delta)]^n$	$\Delta=A\mathrm{e}^{-kt}\int_0^t \frac{K_2\mathrm{e}^{kt}\mathrm{d}(kt)}{[1+(n-1)K_nt]^{\frac{n}{n-1}}}$

注：① $A_0=B_0=C_0$，$K_2=k_2C_0$，$\nu_i=-1$；② $A_0=B_0=\cdots=C_0$，$K_n=k_nC_0^{n-1}(n\neq1)$，$\nu_i=-1$。

$$\frac{a_m^*}{A}=\frac{\frac{K}{k}\Delta_m}{KA}=\frac{a_m^*}{A}\cdot\frac{\Delta_m}{kA}=\frac{1}{\left(1+2\frac{k}{S}\frac{\Sigma-S}{2k}\right)^{1/2}}=\frac{k}{\left(\frac{\Sigma}{S}\right)^{1/2}}=\frac{S^{1/2}}{\Sigma^{1/2}}\tag{5-115}$$

$$\frac{a_m^*}{A}=\frac{S^{1/2}}{\Sigma^{1/2}}+\frac{\Delta_m}{kA}=\frac{S^{1/2}}{\Sigma^{1/2}}+\frac{kS^{1/2}}{k\Sigma^{1/2}}=\frac{S^{1/2}(\Sigma+1)}{\Sigma^{3/2}}\tag{5-116}$$

式(5-114)除以式(5-116),得

$$\frac{\Delta_m}{a_m^*}=\frac{kS^{1/2}\Sigma^{3/2}}{\Sigma^{3/2}S^{1/2}(\Sigma+1)}=\frac{k}{\Sigma+1}=\frac{SK_3}{\Sigma+1}\tag{5-117}$$

$$K_3=\frac{\Delta_m}{a_m^*}\frac{\Sigma+1}{S}\tag{5-118}$$

定义

$$F(3,S,\Sigma)=\frac{a_m^*}{A}\tag{5-119}$$

$$f(S,\Sigma)=\frac{(1+\Sigma)}{S}\tag{5-120}$$

式(5-116)、式(5-118)～式(5-120)为等浓度三级反应的无量纲参数法的基本公式，由式(5-111)和式(5-113),知

$$\Delta_m=AK_3/(1+2K_3t_m)^{3/2}=e^{-kt_m}AK_3\int_0^{t_m}\frac{1}{(1+2K_3t)^{3/2}}d(e^{kt})\tag{5-121}$$

$$\frac{e^{kt_m}}{(1+2K_3t_m)^{3/2}}=\int_0^{t_m}d(e^{kt})/(1+2K_3t)^{3/2}\tag{5-122}$$

由定义 $y=S+2kt$, $S=k/K_3$, $\Sigma=S+2kt_m$, 知

$$e^{kt_m}/(1+2K_3t_m)^{3/2}=e^{\frac{\Sigma-S}{2}}\Big/\left(\frac{\Sigma^{3/2}}{S^{3/2}}\right)=(e^{\Sigma}/\Sigma^3)^{1/2}\cdot\left(e^{-\frac{S}{2}}\cdot S^{3/2}\right)\tag{5-123}$$

$$\begin{aligned}\int_0^{t_m}d(e^{kt})/(1+2K_3t)^{3/2}&=\int_S^{\Sigma}d\left(e^{\frac{y-S}{2}}\right)\Big/\left(1+\frac{2kt}{s}\right)^{3/2}\\&=\frac{1}{2}\int_S^{\Sigma}e^{\frac{y-S}{2}}dy\Big/\frac{y^{3/2}}{S^{3/2}}=\frac{1}{2}\int_S^{\Sigma}(e^y/y^3)^{1/2}dy\cdot\left(e^{-\frac{S}{2}}\cdot S^{3/2}\right)\end{aligned}\tag{5-124}$$

此处，S、Σ均指 y 的取值范围,或

$$\begin{aligned}e^{kt_m}/(1+2K_3t_m)^{3/2}&=e^{\frac{\Sigma-S}{2}}\Big/\left(1+2\frac{k}{S}t_m\right)^{3/2}=\left[e^{\Sigma-S}\Big/\left(1+\frac{2kt_m}{S}\right)^3\right]^{1/2}\\&=\left[e^{\Sigma}\Big/e^S\left(\frac{\Sigma}{S}\right)^3\right]^{1/2}=(e^{\Sigma}/\Sigma^3)^{1/2}\cdot\left(\frac{S^3}{e^S}\right)^{1/2}\end{aligned}\tag{5-125}$$

$$\int_0^{t_m} d(e^{kt})/(1+2K_3t)^{3/2} = k\int_0^{t_m} e^{kt}/(1+2K_3t)^{3/2}dt$$
$$= k\int_S^{\Sigma} \frac{e^{kt}}{(1+K_3t)^{3/2}} d(S+2kt)\cdot\frac{1}{2k} = \frac{1}{2}\int_S^{\Sigma}\frac{e^{(y-S)/2}}{\left(1+2t\frac{k}{s}\right)^{3/2}}dy$$
$$= \frac{1}{2}\int_S^{\Sigma} S^{3/2}\left(\frac{e^{y-S}}{y^3}\right)^{1/2}dy = \frac{1}{2}\left(\frac{S^3}{e^S}\right)^{1/2}\int_S^{\Sigma}(e^y/y^3)^{1/2}dy \tag{5-126}$$

式(5-123)、式(5-124)或式(5-125)、式(5-126)与式(5-129)联立,得

$$\left(\frac{e^{\Sigma}}{\Sigma^3}\right)^{1/2} = \frac{1}{2}\int_S^{\Sigma}(e^y/y^3)^{1/2}dy \tag{5-127}$$

式(5-127)称等浓度三级反应的无量纲参数 S 和 Σ 的对应关系式。

式(5-127)右边经过分步积分后,再将被积函数在(0,$+\infty$)区间内展开成泰勒级数,并进行积分化简得

$$(e^{\Sigma}/\Sigma^3)^{1/2} + (e^{\Sigma}/\Sigma)^{1/2} - G(\Sigma) = (e^S/S)^{1/2} - G(S) \tag{5-128}$$

$G(x)$ 为自定义函数

$$G(x) = \sum_{I=0}^{+\infty}\{x^{(I+1)/2}/[(2I+1)\cdot 2^I\cdot I!]\},\quad I=0,1,2,\cdots$$

从式(5-127)、式(5-128)可知,S、Σ 中只有一个独立变量,这里定义 S 为独立变量,其定义域为 $0\leqslant S<+\infty$。

(1) 当 $S\to 0$ 时

$$\Sigma = S(1+2K_3t_m)\to 0$$

式(5-128)经整理后两边同时取极限可得

$$\lim_{S\to 0,\Sigma\to 0}(S/\Sigma)^{1/2}\cdot[(1+\Sigma)/\Sigma] = \lim_{S\to 0,\Sigma\to 0}(e^S/e^{\Sigma})^{1/2} = 1$$

即

$$\lim_{S\to 0,\Sigma\to 0}F(3,S,\Sigma) = \lim_{S\to 0,\Sigma\to 0}[(1+\Sigma)/\Sigma](S/\Sigma)^{1/2} = 1$$

(2) 当 $\Sigma\to+\infty$ 时

$$\lim_{\Sigma\to+\infty}(e^{\Sigma}/\Sigma^3)^{1/2}(\Sigma/e^{\Sigma})^{1/2} = \lim_{\Sigma\to+\infty}(1/\Sigma) = 0$$

式(5-128)两边同时取极限并运用式(5-129)可得

$$\lim_{\Sigma\to+\infty}[(e^{\Sigma}/\Sigma)^{1/2} - G(\Sigma)] = \lim_{\Sigma\to+\infty}[(e^S/S)^{1/2} - G(S)]$$

所以

$$\lim_{\Sigma\to+\infty}(S/\Sigma) = 1,\quad \lim_{S,\Sigma\to+\infty}F(3,S,\Sigma) = \lim_{S,\Sigma\to+\infty}(S/\Sigma)^{1/2}\cdot\lim_{S,\Sigma\to+\infty}[1+(1/\Sigma)] = 1$$

(3) $F(3,S,\Sigma)$ 的极值,令

$$\Phi(3,S,\Sigma) = (e^{\Sigma}/\Sigma^3)^{1/2} - (1/2)\int_S^{\Sigma}(e^y/y^3)^{1/2}dy = 0$$

$$M(3,S,\Sigma) = F(3,S,\Sigma) + \lambda\Phi(3,S,\Sigma)$$

式中，λ 为待定常数，运用拉格朗日乘数法则可得

$$\begin{cases} \dfrac{\partial M}{\partial S} = S^{1/2}(\Sigma^{3/2} + \Sigma^{1/2}) + \lambda e^{S/2} = 0 \\ \dfrac{\partial M}{\partial S} = 3S^{1/2} + \Sigma \cdot S^{1/2} + 3\lambda e^{\Sigma/2} = 0 \end{cases} \tag{5-129}$$

消去 λ 可得

$$3 \cdot (\Sigma^{-1/2} + \Sigma^{-3/2}) \cdot e^{\Sigma/2}(3 + \Sigma) = (e^S/S)^{1/2} \tag{5-130}$$

由式(5-128)和式(5-130)确定的 S、Σ 记为 S^*、Σ^*，相应的 $F(3, S^*, \Sigma^*)$ 记为 $F^*(3, S, \Sigma)$。从 $F(3, S, \Sigma)$ 的定义和性质(1)和(2)可知 $F^*(3, S, \Sigma)$ 为最小值，即 $F^*(3, S, \Sigma) \leqslant F(3, S, \Sigma) \leqslant 1$。

由计算机算出满足式(5-130)的 S^*、Σ^* 分别为 0.4650、1.6455，则 $F^*(3, 0.4650, 1.6455) = 0.8546$。根据 $F(3, S, \Sigma)$ 的基本性质，绘出 $F(3, S, \Sigma)$ 随 S 变化的图形如图 5-2 所示。由图 5-2 可见，函数 $F(3, S, \Sigma)$ 的定义域可分为两个区间，在 $0 \leqslant S < 0.4650$ 内，$F(3, S, \Sigma)$ 为单调递减函数；在 $0.4650 \leqslant S < +\infty$ 内，$F(3, S, \Sigma)$ 为单调递增函数。

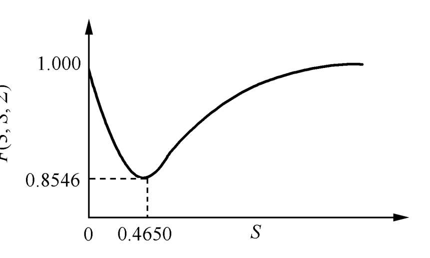


图 5-2　$F(3, S, \Sigma)$ 随 S 变化关系图

综合分析可知，该方法以研究 a_m^* 与 A 之比大于 0.8546 且落在 $F(3, S, \Sigma)$ 的单调递增区间的热动力学体系为宜。表 5-2 列出了 $F(3, S, \Sigma)$ 在单调递增区间内，根据式(5-128)用计算机求出的 S 从 1.222 到 32.850 之间 $F(3, S, \Sigma)$ 和 $f(S, \Sigma)$ 的对应函数值。在函数 $F(3, S, \Sigma)$ 的递增区间，$F(3, S, \Sigma)$ 的最小值对应的 S 为 0.4650，因此被研究体系需满足 $S = k/K_3 = k/k_3 \cdot C_0^2 \leqslant 0.4650$ 的条件，即 $k \leqslant 0.4650 k_3 C_0^2$。

表 5-2　$F(3, S, \Sigma)$ 与 $f(S, \Sigma)$ 的部分对应关系

S	Σ	$F(3, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$	S	Σ	$F(3, S, \Sigma)$	$f(S, \Sigma)$
1.222	2.958	0.860	3.238	8.820	12.432	0.910	1.522
2.170	4.340	0.870	2.460	11.985	15.984	0.920	1.417
3.255	5.783	0.880	2.083	16.420	20.848	0.930	1.330
4.680	7.568	0.890	1.830	22.680	27.574	0.940	1.259
6.500	9.748	0.900	1.655	32.850	38.310	0.950	1.196

以甲醛与氨在水溶剂中的反应为例。

取一定量分析纯氨水(含 NH_3 25.0% ～ 28.0%)和分析纯甲醛溶液(含 HCHO36%)，分别用二次去离子水稀释至 1L，所需浓度的溶液由上述溶液稀释

而成。

实验开始前，工作池的量热容器内装 0.050L 甲醛溶液，加样管内装 0.020L 氨水溶液；参考池量热容器内装 0.050L 蒸馏水，加样管内装同样浓度的氨水溶液 0.020L。实验表明所用浓度的甲醛溶液的稀释热很小可忽略，故这样的装样方式基本上抵消了局外热效应，测得的热谱曲线即为该反应的热谱曲线。

在两种反应物初始浓度比为 6∶4 时，用热量计测得反应的热谱曲线后，先由 a_m^* 和 A 计算 $F(3,S,\Sigma)$；再按表 5-2 由 $F(3,S,\Sigma)$ 的值查其对应的 $f(S,\Sigma)$ 值；最后，由式(5-118)和式(5-120)可得 $K_3=(\Delta_m/a_m^*)\cdot f(S,\Sigma)$。因 $K_3=k_3C_0^2$ 结合式(5-107)得

$$k_3'=\frac{\Delta_m\cdot f(S,\Sigma)}{144C_0^2\cdot a_m^*}$$

15℃和 20℃下该反应的热谱数据和处理结果如表 5-3 所示。

表 5-3　15℃和 20℃时甲醛与氨反应的热谱数据及速率常数(水为溶剂)

温度	C_{HCHO} /(mol·L^{-1})	C_{NH_3} /(mol·L^{-1})	Δ_m /mm	a_m^* /(10^{-4} mm·s)	A/(10^{-4} mm·s)	$F(3,S,\Sigma)$	$f(S,\Sigma)$	k_3'/(10^2mol^{-2}·L^2·s^{-1})
15℃	0.0600	0.0400	37.6	17.28	19.50	0.886	1.920	2.90
			34.9	16.55	18.62	0.889	1.851	2.71
			33.2	17.49	19.78	0.884	1.971	2.60
	0.0540	0.0360	27.2	15.65	17.60	0.889	1.851	2.76
			27.5	14.94	16.82	0.888	1.874	2.96
			24.5	14.40	16.25	0.886	1.920	2.80
20℃	0.0450	0.0300	28.4	13.12	14.68	0.894	1.751	4.68
			29.1	13.40	15.02	0.892	1.790	4.80
			31.0	13.96	15.60	0.895	1.734	4.75
			22.0	12.21	13.70	0.891	1.809	4.62
			23.8	11.83	13.20	0.896	1.717	4.90
			24.6	12.62	14.13	0.893	1.770	4.89

实测 $k_{3,15℃}'$ 和 $k_{3,20℃}'$ 值与文献值 $k_{3,15℃}'=2.84\times10^{-2}\,mol^{-2}\cdot L^2\cdot s^{-1}$ 和 $k_{3,20℃}'=4.71\times10^{-2}\,mol^{-2}\cdot L^2\cdot s^{-1}$ 相近，表明该研究方法有一定的实用价值。

习　题

5-1　什么是热动力学、化学反应热动力学、热动力学研究法？

5-2　依据微量热法测得不同温度下 MgB_2 与水反应过程的原始数据

T/K	m/g	m_{water}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_0)_i$	ΔH_r/(kJ·mol^{-1})
323.15	0.0237	2.0010	300	2.5979	0.0349	−313.5
			600	2.6089	0.1117	
			900	2.5500	0.1837	
			1200	2.8444	0.261	
			1500	2.8764	0.3428	
			1800	2.6442	0.4219	
			2100	2.2974	0.4921	
			2400	1.9486	0.5524	
			2700	1.6397	0.6035	
			3000	1.3934	0.6465	
			3300	1.1892	0.6833	
			3600	1.0295	0.7148	
			3900	0.8948	0.7421	
			4200	0.7824	0.7659	
			4500	0.6912	0.7868	
			4800	0.6111	0.8054	
328.15	0.0248	2.0008	300	1.3733	0.7485	−317.8
			600	1.1056	0.7834	
			900	0.9304	0.8121	
			1200	0.7702	0.8360	
			1500	0.6424	0.8559	
			1800	0.5498	0.8727	
			2100	0.472	0.8872	
			2400	0.4106	0.8996	
			2700	0.3597	0.910	
			3000	0.3181	0.9201	
			3300	0.2815	0.9285	
			3600	0.2528	0.9360	
			3900	0.2275	0.942	
			4200	0.2050	0.9489	
			4500	0.1869	0.9544	
			4800	0.1716	0.9595	

续表

T/K	m/g	m_{water}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_0)_i$	ΔH_r/(kJ·mol^{-1})
333.15	0.0348	2.0011	300	5.8786	0.0333	−322.1
			600	8.2060	0.1682	
			900	9.0554	0.3347	
			1200	7.3002	0.4903	
			1500	5.2226	0.6072	
			1800	3.6957	0.6901	
			2100	2.6709	0.7492	
			2400	1.9952	0.7925	
			2700	1.5389	0.8253	
			3000	1.2169	0.8510	
			3300	0.9788	0.8715	
			3600	0.8043	0.8881	
			3900	0.6734	0.9019	
			4200	0.5703	0.9136	
			4500	0.4889	0.9235	
			4800	0.4260	0.9320	
338.15	0.0219	2.0006	300	9.0078	0.3364	−329.27
			600	6.7631	0.5705	
			900	4.2677	0.7286	
			1200	2.6545	0.8267	
			1500	1.7327	0.8893	
			1800	1.1941	0.9312	
			2100	0.8504	0.9604	

计算 $3MgB_2 + 6H_2O \xlongequal[\Delta]{} 4B + 3Mg(OH)_2 + B_2H_6\uparrow$ 反应的 n、k、E、A 和不同温度下的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta S^{\neq}$ 值。

5-3　根据微量热法测得反应

$$3MgB_2(g) + 6H_2O(l) \xlongequal[\Delta]{\Delta_r H_m} 4B(s) + 3Mg(OH)_2(s) + B_2H_6(g)$$

在不同温度下的反应焓数据

T/K	$-\Delta_r H_m$/(kJ · mol^{-1})
323.15	313.55
328.15	317.85
333.15	322.09
338.15	329.27

及反应物和生成物的 C_p 和 $\Delta H_m^\ominus$ 的文献值

反应物和生成物	C_p/(J · mol^{-1} · K^{-1})	$\Delta H_f^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
H_2O(l)	75.30	−285.84
B(s)	11.97	0
B_2H_6(g)	56.4	31.4
$Mg(OH)_2$(s)	77.03	−924.66

（1）用 Kirchhoff 定律，估算 $\Delta_f H_m$（MgB_2，s，323.15K）、$\Delta_f H_m$（MgB_2，s，328.15K）、$\Delta_f H_m$（MgB_2，s，333.15K）和 $\Delta_f H_m$（MgB_2，s，338.15K）。

（2）用外推法求 $\Delta_f H_m^\ominus$（MgB_2，s，298.15K）。

5-4　依据微量热法测得 1，2，4-三唑硝酸盐（1a）、1，2，3-三唑硝酸盐（1b）、3，4，5-三氨基-1，2，4-三唑硝酸盐（2a）、3，4，5-三氨基-1，2，4-三唑二硝酰胺盐（2b）在水和 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中的溶解过程热效应数据

溶质	溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$ /(mol · kg^{-1})	Q/J 实测值	Q/J 计算值	$\Delta_{diss} H$/ (kJ · mol^{-1})
1a	水	298.15	5.83	2.92	−2.4938	−2.5271	42.75
			7.58	3.79	−3.2691	−3.2610	43.15
			9.55	4.73	−4.1064	−4.0906	43.02
			11.21	5.61	−4.8732	−4.7927	43.46
			12.12	6.06	−5.2048	−5.1756	42.94
		303.15	5.62	2.81	−2.4808	−2.5003	43.14
			6.98	3.49	−3.0261	−3.0850	42.35
			9.35	4.68	−4.2513	−4.1039	44.47
			11.13	5.56	−4.8732	−4.8691	42.78
			12.36	6.18	−5.3248	−5.3979	43.08
		308.15	5.86	2.93	−2.5184	−2.52467	42.98
			7.98	3.99	−3.4261	−3.44581	42.93
			9.32	4.66	−4.1013	−4.02804	44.00
			11.65	5.82	−4.8632	−5.04043	41.74
			12.09	6.04	−5.3638	−5.23161	44.36

续表

溶质	溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$ /(mol · kg^{-1})	Q/J 实测值	Q/J 计算值	$\Delta_{diss}H$/ (kJ · mol^{-1})
		313.15	5.32	2.66	−2.3031	−2.29796	43.29
			6.84	3.42	−2.9011	−2.95992	42.41
			9.62	4.81	−4.3003	−4.17061	44.70
			11.38	5.69	−4.8632	−4.93709	42.73
			12.52	6.26	−5.4294	−5.43356	43.36
	NMP	298.15	4.85	2.35	−0.4982	−0.4945	10.28
			6.21	3.02	−0.6375	−0.6397	10.26
			8.79	4.27	−0.9661	−0.9688	10.99
			10.20	4.93	−1.1405	−1.1431	11.23
			12.00	5.81	−1.3791	−1.3754	11.52
		303.15	5.08	2.46	−0.4975	−0.4916	9.80
			7.12	3.46	−0.7553	−0.7715	10.61
			9.09	4.41	−1.0570	−1.0410	11.63
			9.62	4.67	−1.1118	−1.1136	11.56
			11.70	5.70	−1.4011	−1.4038	11.93
		308.15	6.21	3.02	−0.6591	−0.6620	10.61
			7.80	3.79	−0.8463	−0.8511	10.84
			9.24	4.49	−1.0495	−1.0403	11.36
			10.78	5.22	−1.2480	−1.2393	11.60
			12.04	5.85	−1.3984	−1.4086	11.61
		313.15	5.30	2.57	−0.6001	−0.6090	11.32
			6.74	3.27	−0.7624	−0.7662	11.31
			8.71	4.23	−0.9971	−0.9814	11.45
			10.83	5.26	−1.2305	−1.2131	11.36
			12.42	6.03	−1.3668	−1.3869	11.00
1b	水	298.15	5.61	2.80	−1.8680	−1.8680	33.32
			6.59	3.30	−2.1460	−2.1460	32.56
			7.27	3.64	−2.5286	−2.5286	34.77
			8.41	4.20	−2.8467	−2.8467	33.85
			8.64	4.32	−2.9758	−2.9758	34.46

续表

溶质	溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$ /(mol·kg^{-1})	Q/J 实测值	Q/J 计算值	$\Delta_{diss}H$/(kJ·mol^{-1})
		303.15	5.32	2.66	−1.8332	−1.8271	34.46
			6.16	3.08	−2.1397	−2.1370	34.74
			7.64	3.82	−2.6611	−2.6832	34.83
			8.11	4.06	−2.8512	−2.8566	35.16
			8.69	4.34	−3.0901	−3.0706	35.56
		308.15	5.89	2.94	−2.1171	−2.0980	35.94
			6.16	3.08	−2.1574	−2.1977	35.02
			7.64	3.82	−2.8212	−2.7444	36.93
			8.11	4.06	−2.8648	−2.9180	35.32
			8.92	4.46	−3.2162	−3.2172	36.06
		313.15	5.05	2.52	−1.7561	−1.7877	34.77
			6.83	3.42	−2.4542	−2.4452	35.93
			7.31	3.66	−2.6437	−2.6225	36.16
			8.11	4.06	−2.9214	−2.9180	36.02
			8.38	4.19	−3.0147	−3.0178	35.97
2b	NMP	298.15	4.20	2.04	0.7317	0.7288	−17.40
			5.15	2.50	0.8605	0.8712	−16.69
			5.75	2.79	0.9796	0.9593	−17.06
			7.73	3.75	1.2820	1.2575	−16.58
			9.49	4.61	1.5349	1.5219	−16.16
		303.15	3.03	1.47	0.5096	0.5085	−16.82
			4.93	2.39	0.8081	0.8085	−16.40
			5.65	2.74	0.9248	0.9228	−16.36
			6.74	3.27	1.0828	1.0942	−16.07
			7.46	3.62	1.2169	1.2085	−16.31
		308.15	2.58	1.25	0.4192	0.4098	−16.26
			3.71	1.80	0.5789	0.5884	−15.61
			4.61	2.24	0.7294	0.7313	−15.82
			5.43	2.63	0.8555	0.8599	−15.77
			7.05	3.42	1.1018	1.0957	−15.62

续表

溶质	溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$ /(mol · kg^{-1})	Q/J 实测值	Q/J 计算值	$\Delta_{diss}H$/ (kJ · mol^{-1})
		313.15	2.80	1.36	0.4146	0.4191	−14.79
			4.02	1.95	0.6036	0.5978	−15.00
			4.39	2.13	0.6534	0.6507	−14.90
			6.65	3.23	0.9734	0.9816	−14.64
			7.51	3.64	1.1117	1.1073	−14.81

构建1a、1b、2a和2b在水和NMP中的溶解过程热化学方程，确定微分溶解焓($\Delta_{dif}H_m$)和摩尔溶解焓($\Delta_{diss}H_m$)。

5-5　依据微量热法测得1,2,4-三唑硝酸盐(1a)、1,2,3-三唑硝酸盐(1b)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐(2a)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐(2b)在水和N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的溶解过程热动力学数据

溶质	溶剂	T/K	M_{solute}/g	$M_{solvent}$/mL	t/s	$-(dH/dt)_i$ /(mJ · s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$ /(kJ · mol^{-1})
1a	水	298.15	0.0077	2.00	440	0.1361	0.7489	42.75
					480	0.1203	0.7806	
					520	0.1056	0.8084	
					560	0.0925	0.8328	
					600	0.0810	0.8542	
					640	0.0709	0.8729	
		303.15	0.0074	2.00	200	0.3599	0.4116	43.14
					240	0.3281	0.4759	
					280	0.2956	0.5342	
					320	0.2642	0.5784	
					360	0.2351	0.6332	
					400	0.2082	0.6747	
		308.15	0.0105	2.00	360	0.2939	0.6388	42.93
					400	0.2615	0.6804	
					440	0.2322	0.7174	
					480	0.2056	0.7502	
					520	0.1817	0.7792	
					560	0.1606	0.8048	

续表

溶质	溶剂	T/K	M_{solute}/g	$M_{solvent}$/mL	t/s	$-(dH/dt)_i$ /(mJ·s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$ /(kJ·mol^{-1})
		313.15	0.0127	2.00	200	0.4848	0.4630	44.70
					240	0.4352	0.5211	
					280	0.3892	0.5731	
					320	0.347	0.6195	
					360	0.3087	0.6609	
					400	0.2741	0.6977	
1a	NMP	298.15	0.0116	2.00	320	0.0843	0.6512	10.99
					360	0.0732	0.7014	
					400	0.0632	0.7448	
					440	0.0543	0.7822	
					480	0.0466	0.8143	
					520	0.0399	0.8418	
		303.15	0.0127	2.00	440	0.0458	0.8463	11.56
					480	0.0391	0.8698	
					520	0.0332	0.8897	
					560	0.0283	0.9067	
					600	0.0241	0.9212	
					640	0.0206	0.9336	
		308.15	0.0159	2.00	320	0.0931	0.7278	11.60
					360	0.0809	0.7660	
					400	0.0701	0.7991	
					440	0.0606	0.8277	
					480	0.0523	0.8525	
					520	0.0451	0.8738	
		313.15	0.0164	2.00	320	0.1224	0.6618	11.00
					360	0.1056	0.7129	
					400	0.0907	0.7568	
					440	0.0776	0.7945	
					480	0.0662	0.8269	
					520	0.0563	0.8543	

续表

溶质	溶剂	T/K	M_{solute}/g	$M_{solvent}$/mL	t/s	$-(dH/dt)_i$ /(mJ・s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$ /(kJ・mol^{-1})
1b	水	298.15	0.0074	2.00	280	0.1703	0.5151	33.32
					320	0.1546	0.5689	
					360	0.1395	0.6177	
					400	0.1255	0.6617	
					440	0.1124	0.7011	
					480	0.1001	0.7364	
		303.15	0.0070	2.00	200	0.1864	0.3211	34.46
					240	0.1738	0.3723	
					280	0.1610	0.4212	
					320	0.1484	0.4658	
					360	0.1364	0.5068	
					400	0.1264	0.5446	
		308.15	0.0081	2.00	360	0.1769	0.6436	35.02
					400	0.1575	0.6847	
					440	0.1401	0.7212	
					480	0.1242	0.7536	
					520	0.1101	0.7823	
					560	0.0974	0.8077	
		313.15	0.0067	2.00	320	0.2242	0.6237	34.77
					360	0.1996	0.6698	
					400	0.1772	0.7107	
					440	0.1567	0.7470	
					480	0.1382	0.7790	
					520	0.1217	0.8072	
2b	NMP	298.15	0.0114	2.00	280	0.0477	0.6901	−16.69
					320	0.0427	0.7224	
					360	0.0382	0.7513	
					400	0.0341	0.7772	
					440	0.0305	0.8003	
					480	0.0273	0.8209	

续表

溶质	溶剂	T/K	M_{solute}/g	$M_{solvent}$/mL	t/s	$-(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$ /(mJ·s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$ /(kJ·mol^{-1})
		303.15	0.0109	2.00	280	0.0537	0.6465	−16.40
					320	0.0476	0.6850	
					360	0.0421	0.7190	
					400	0.0370	0.7491	
					440	0.0325	0.7755	
					480	0.0287	0.7988	
		308.15	0.0102	2.00	320	0.0150	0.9229	15.82
					360	0.0128	0.9346	
					400	0.0108	0.9445	
					440	0.0092	0.9529	
					480	0.0078	0.9600	
					520	0.0067	0.9661	
		313.15	0.0097	2.00	280	0.0285	0.8042	−14.90
					320	0.0247	0.8291	
					360	0.0214	0.8508	
					400	0.0186	0.8695	
					440	0.0162	0.8858	
					480	0.0140	0.9000	

构建 1a 溶解于水或 NMP、1b 溶解于水、2b 溶解于 NMP 中溶解反应的热动力学方程，并计算该反应的动力学参数 E 和 A。

5-6　根据 C500 微量热法测得的 1,2,4-三唑硝酸盐(1a)、1,2,3-三唑硝酸盐(1b)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐(2a)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐(2b)的非等温热分解反应数据

样品	β/(K·min^{-1})	T_e/K	T_p/K	$Q=-\Delta H$/(kJ·mol^{-1})
1a	0.15	434.91	452.65	78.18
	0.20	440.94	456.27	79.59
	0.40	446.42	463.91	75.94
	0.50	448.87	468.51	77.37
				平均值 575.32J·g^{-1}

续表

样品	β/(K·min^{-1})	T_e/K	T_p/K	$Q=-\Delta H$/(kJ·mol^{-1})
1b	0.20	378.62	387.80	217.95
	0.30	381.90	391.01	225.79
	0.40	383.44	393.96	224.96
	0.50	384.17	396.06	221.99
				平均值 1704.26J·g^{-1}
2a	0.15	482.23	518.36	365.40
	0.20	487.67	522.06	367.80
	0.30	490.99	527.74	369.34
	0.40	496.01	533.91	361.56
				平均值 2041.31J·g^{-1}
2b	0.10	425.95	432.15	890.28
	0.30	432.44	442.13	916.96
	0.40	435.24	444.97	898.40
	0.50	437.78	447.12	917.06
				平均值 4025.41J·g^{-1}

和 Micro-DSCⅢ微量热计测得 1a、1b、2a 和 2b 的 C_p-T 关系式和标准摩尔热容值

样品	C_p-T 关系式	标准摩尔热容 /(J·mol^{-1}·K^{-1})
1a	C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.0596+5.0480\times10^{-3}T$ (283K$<T<$353K)	$C^{\ominus}_{p,m}=190.70$
1b	C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.3227+5.1535\times10^{-3}T$ (285K$<T<$353K)	$C^{\ominus}_{p,m}=158.98$
2a	C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.356+2.957\times10^{-3}T$ (283K$<T<$353K)	$C^{\ominus}_{p,m}=221.81$
2b	C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=0.252+3.131\times10^{-3}T$ (283K$<T<$353K)	$C^{\ominus}_{p,m}=264.59$

计算：

(1) 1a、1b、2a 和 2b 非等温热分解反应的 E_k、A_k、E_o、$\beta\to0$ 的 T_{p0}，T_{p0}、E_k、A_k 时的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$。

(2) $\beta\to0$ 的 T_{e0}，Berthelot 方程的系数 b_B、外推法求临界温度 T_b、绝热至爆时间 t。

(3) 以 T_b、T_{SADT} 和绝热至爆时间 t 为判据，分析 1a、1b、2a 和 2b 的分子结构与其热安全性的关系。

5-7 根据丁基-叠氮乙基硝胺(BuAENA)的合成反应

$$CH_3(CH_2)_3—\underset{}{\overset{NO_2}{N}}—CH_2CH_2NO_2+NaNO_3\xrightarrow{DMSO}CH_3(CH_2)_3—\overset{NO_2}{N}—CH_2CH_2N_3$$

原料初浓度：$C_{BuNENA,0}$(mol·m^{-3})和 $C_{NaN_3,0}$(mol·m^{-3})，T 时反应的热流曲线数据：$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_i$

$(J \cdot s^{-1})$-$t_i(s)$，$i=1,2,\cdots,L$，总反应热效应 $Q_\infty(J \cdot mol^{-1})$，反应体积 $V(m^3)$，反应表观活化能 $E(J \cdot mol^{-1})$，表观指前因子 $A(mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1})$，BuNENA 的反应级数 m，NaN_3 的反应级数 n，导出描述该合成反应的热动力学方程和反应动力学方程表达式。

5-8　试从 Tian 方程出发，导出细菌生长过程速率常数表达式和热量计的时间常数表达式。

5-9　根据细菌生长过程热流曲线数据 ν_i、ν_{i+1}、ν_{i+2}、Δt

数据	麦氏弧菌					霍利斯弧菌				
ν_i/mV	20.0	26.5	36.0	49.5	68.8	11.0	16.5	25.0	38.0	58.0
ν_{i+1}/mV	26.5	36.0	49.5	68.8	96.0	16.5	25.0	38.0	58.0	88.5
ν_{i+2}/mV	36.0	49.5	68.8	96.0	134.2	25.0	38.0	58.0	88.5	135.5
Δt/min	15					15				
r	−0.993					−0.952				
$10^2 \cdot k_1$/min^{-1}	2.28					2.78				
$10^2 \cdot k$/min^{-1}	1.75					1.70				
G/min	30.4					24.9				
A/mV	1.05					1.58				

(1) 计算 k_1、k、G、A 的值；

(2) 写出细菌生长热功率-时间曲线方程。

第 6 章　溶解/反应过程的动力学和热力学

6.1　溶解反应的热动力学方程

在描述溶解反应

$$A(s) \longrightarrow A(l) \tag{6-1}$$

的动力学问题时,可用动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{6-2}$$

k 与反应温度 T 的关系可用 Arrhenius 方程表示

$$k = A e^{-E/RT} \tag{6-3}$$

$$\ln k_i = \ln A - \frac{E}{RT_i} \tag{6-4}$$

微分机理函数 $f(\alpha)$ 可用

$$f(\alpha) = (1-\alpha)^n \tag{6-5}$$

表示。于是有

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n = Ae^{-E/RT}(1-\alpha)^n \tag{6-6}$$

考虑 $\alpha = H/H_\infty$,得溶解反应热动力学方程

$$\ln\left[\frac{1}{H_\infty}\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\right] = \ln k + n\ln\left[1-\left(\frac{H}{H_\infty}\right)_i\right]$$
$$= \ln A - \frac{E}{RT} + n\ln\left[1-\left(\frac{H}{H_\infty}\right)_i\right], \quad i = 1, 2, \cdots, L \tag{6-7}$$

式中,α 为转化率;H 为一定时间段的反应热(对应 t 时刻曲线下的积分面积);H_∞ 为总反应热(对应于曲线下的曲面面积);dH/dt 为放热速率;k 为速度常数;n 为反应级数;E 为表观活化能;A 为表观指前因子。

由 $\ln\left[\frac{1}{H_\infty}\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\right]$-$\ln\left[1-\left(\frac{H}{H_\infty}\right)_i\right]$ 直线关系,从斜率得 n,截距求 k。由$\ln k_i$-$\frac{1}{T_i}$ 直线关系,从斜率得 E,截距求 A。

6.2　TNAZ 在乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解反应行为

为考察 TNAZ 在乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解反应动力学行为,薛亮等[26]在微热量计上做了 298.15K 时该溶解反应的热动力学试验,得到了如表 6-1和表 6-2 所示的结果。

表 6-1　298.15K 时 TNAZ 在乙酸乙酯中的溶解反应热动力学数据

m/g	$m_{\text{ethyl ace.}}$/g	t/s	$-(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$/(kJ·mol^{-1})
0.0349	2.20	120	0.2010	0.2899	6.09
		160	0.1788	0.3935	
		200	0.1560	0.4847	
		240	0.1347	0.5638	
		280	0.1165	0.6322	
		320	0.0998	0.6911	
		360	0.0847	0.7413	
		400	0.0721	0.7839	
		440	0.0613	0.8202	
		480	0.0521	0.8510	
		520	0.0444	0.8772	
0.0389	2.20	120	0.2085	0.3777	6.10
		160	0.1826	0.4752	
		200	0.1575	0.5599	
		240	0.1346	0.6327	
		280	0.1145	0.6947	
		320	0.0969	0.7474	
		360	0.0819	0.7920	
		400	0.0690	0.8296	
		440	0.0578	0.8612	
		480	0.0486	0.8876	
		520	0.0407	0.9099	

续表

m/g	$m_{ethyl\ ace.}$/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$/(kJ·mol^{-1})
0.0435	2.20	120	0.2543	0.3310	6.46
		160	0.2234	0.4316	
		200	0.1938	0.5194	
		240	0.1668	0.5952	
		280	0.1432	0.6604	
		320	0.1223	0.7162	
		360	0.1044	0.7639	
		400	0.0886	0.8045	
		440	0.0748	0.8388	
		480	0.0630	0.8677	
		520	0.0531	0.8922	
0.0497	2.20	120	0.2273	0.3692	6.26
		160	0.2046	0.4534	
		200	0.1818	0.5289	
		240	0.1601	0.5956	
		280	0.1398	0.6541	
		320	0.1213	0.7050	
		360	0.1048	0.7490	
		400	0.0901	0.7870	
		440	0.0772	0.8196	
		480	0.0660	0.8475	
		520	0.0564	0.8713	
0.0608	2.20	120	0.2918	0.3307	6.21
		160	0.2652	0.4171	
		200	0.2368	0.4948	
		240	0.2088	0.5638	
		280	0.1829	0.6245	
		320	0.1589	0.6774	
		360	0.1379	0.7232	
		400	0.1196	0.7631	
		440	0.1035	0.7976	
		480	0.0893	0.8274	
		520	0.0768	0.8531	

表 6-2　298.15K 时 TNAZ 在 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解反应热动力学数据

m/g	m_{NNDF}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$/(kJ·mol^{-1})
0.0209	1.895	80	0.0367	0.3203	1.04
		120	0.0330	0.5077	
		160	0.0269	0.6682	
		200	0.0200	0.7937	
		240	0.0133	0.8823	
		280	0.0082	0.9392	
		320	0.0047	0.9732	
		360	0.0022	0.9910	
0.0270	1.895	80	0.0367	0.3203	0.99
		120	0.0330	0.5077	
		160	0.0269	0.6682	
		200	0.0200	0.7937	
		240	0.0133	0.8823	
		280	0.0082	0.9392	
		320	0.0047	0.9732	
		360	0.0022	0.9910	
0.0316	1.895	40	0.0394	0.0834	1.10
		80	0.0366	0.2152	
		120	0.0334	0.3340	
		160	0.0308	0.4436	
		200	0.0275	0.5432	
		240	0.0240	0.6312	
		280	0.0204	0.7070	
		320	0.0172	0.7711	
		360	0.0143	0.8247	
		400	0.0118	0.8692	
		440	0.0096	0.9057	
		480	0.0077	0.9352	
0.0452	1.895	40	0.0854	0.1465	1.21
		80	0.0796	0.3288	
		120	0.0671	0.4885	
		160	0.0543	0.6202	

续表

m/g	m_{NNDF}/g	t/s	$-(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$/(mJ · s^{-1})	$(H/H_\infty)_i$	$-H_\infty$/(kJ · mol^{-1})
		200	0.0429	0.7255	
		240	0.0329	0.8076	
		280	0.0247	0.8700	
		320	0.0182	0.9163	
		360	0.0131	0.9501	
		400	0.0092	0.9741	
0.0581	1.895	40	0.1177	0.2158	1.14
		80	0.0988	0.4109	
		120	0.0769	0.5673	
		160	0.0584	0.6873	
		200	0.0437	0.7781	
		240	0.0327	0.8457	
		280	0.0247	0.8968	
		320	0.0183	0.9349	
		360	0.0131	0.9628	
		400	0.0087	0.9821	

将表 6-1 和表 6-2 中的原始数据代入方程(6-7),得表 6-3 中的 n 和 $\ln k$ 值。

表 6-3　298.15K 时 TNAZ 溶解在乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺中的 n、$\ln k$ 和线性相关系数 r 值

溶剂	n	$\ln k$	r
乙酸乙酯	0.8732	−16.90	0.9997
	0.8553	−16.77	0.9999
	0.8643	−16.69	0.9999
	0.8934	−16.72	0.9995
	0.8981	−16.51	0.9995
平均	0.8767±0.0214	−16.72±0.21	
N,N-二甲基甲酰胺	0.6310	−16.85	0.9958
	0.6674	−16.78	0.9991
	0.6333	−17.04	0.9989
	0.6806	−16.27	0.9988
	0.7031	−16.06	0.9981
平均	0.6631±0.0400	−16.60±0.44	

将表6-3中的 n 和 k 值代入方程(6-6)，得描述TNAZ溶解在乙酸乙酯中的热动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-7.26}(1-\alpha)^{0.88}$$

和溶解在N,N-二甲基甲酰胺中的热动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-7.21}(1-\alpha)^{0.66}$$

k 和 n 值十分接近，表明两个溶解过程具有同一量级的反应速率。

6.3　由 $\overline{\Delta H_m}$(KCl,cr,308.15K)求 $\overline{\Delta H_m}$(KCl,cr,303.15K)和 $\overline{\Delta H_m}$(KCl,cr,298.15K)的方法[27]

由于KCl的溶解焓具有相当好的实验重复性，因此谭钦德[28]和冯师颜等[29]建议将KCl在水中的溶解焓作为标定溶解热热量计的基准反应。该反应的文献报道值大多在298.15K和303.15K下进行[30,31]。308.15K时的溶解焓 ΔH_m(308.15)，特别是无限稀释时的溶解焓 ΔH^0(308.15)，则未见文献报道。胡荣祖等[32]用Calvet微热量计，在质量摩尔浓度为0.01～0.27mol·kg^{-1}范围，测定了308.15K时KCl在水中的溶解焓，考虑了稀释焓值 $^{\Phi}L$，得到了无限稀释时的溶解 ΔH^0(308.15)=15547.8J·mol^{-1}。

实验用溶质KCl是一级纯保证试剂，由西北大学热化学研究室提供，在玛瑙研钵中研细，过80目筛，在(130±5)℃烘5h，置干燥器中备用。装入热量计内的试样量校正至真空质量(空气、砝码和KCl的密度分别取0.012g·cm^{-3}、8.40g·cm^{-3}和1.984g·cm^{-3})。溶剂为去离子水，其电导率为5.48×10^{-8}s·cm^{-1}。

实验在Calvet微热量计中进行。操作条件：放大器灵敏度1000μV，记录仪量程50mV，走纸速率5mm·min^{-1}，自动积分打印时间100s。采用水和试样分开装填的体积为15mL的试样池。热平衡5h后，用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿，使溶质和溶剂混合。在与实测试样相同温度下，以一定时间间隔，对焦耳效应池(电阻值为999Ω)通入恒定电流($\sqrt{10}\times10^{-3}$)A，用所得积分值算出仪器的热量常数。两次实测值均为18.449×10^{-4}J·字$^{-1}$。

表6-4列出了308.15K时KCl在水中的溶解焓值。表中 W_{KCl} 和 W_{H_2O} 分别为溶质和溶剂的质量，S 为热效应的积分数，T_{mean} 为每次溶解前后溶剂温度的平均值，$\Delta H_m(T_{mean})$ 为 T_{mean} 时的摩尔溶解焓，ΔH_m(308.15)为校正至308.15K时的摩尔溶解焓。校正公式[33]为

$$\Delta H_m(308.15)=\Delta H_m(T_{mean})+C_{p,m}(308.15-T_{mean})\tag{6-8}$$

式中，$C_{p,m}=C_{\Phi,m}-C_p$；C_p 为KCl的摩尔热容，取文献[34]表列数据的外推值

50.8J·mol^{-1}·K^{-1}(308.15);$C_{\Phi,m}$为一定质量摩尔浓度时已溶解 KCl 的视摩尔热容,取−106.1J·mol^{-1}·K^{-1}[35];$C_{p,m}$为 KCl 溶解焓的温度系数,取文献值[29]−156.9J·mol^{-1}·K^{-1}。

表 6-4 308.15K 时 KCl 在水中的溶解焓

W_{KCl}/g	W_{H_2O}/g	m/(mol·kg^{-1})	S/字	T_{mean}/K	$\Delta H_m(T_{mean})$/(J·mol^{-1})	$\Delta H_m(308.15)$/(J·mol^{-1})
0.006633	8.99982	0.009886	750	308.15	15551.5	15551.5
0.009804	8.99941	0.01461	1102	308.25	15459.6	15475.3
0.014682	9.00083	0.02188	1732	308.17	16224.9	16228.0
0.016348	9.00843	0.02434	1842	308.30	15496.9	15520.4
0.018589	9.00183	0.02770	2180	308.15	16129.5	16129.5
0.022340	8.99463	0.03332	2577	308.30	15865.4	15888.9
0.023426	9.01248	0.03487	2671	308.25	15681.8	15697.5
0.030119	9.00033	0.04489	3440	308.35	15708.6	15740.0
0.037287	9.00073	0.05557	4296	308.20	15846.3	15854.1
0.039588	8.99993	0.05900	4693	308.05	16304.5	16388.8
0.044671	8.99953	0.06658	5111	308.00	15736.2	15712.7
0.049518	8.99948	0.07381	5752	308.15	15976.3	15976.3
0.052329	8.99868	0.07800	6080	308.30	15980.2	16003.7
0.055291	9.00108	0.08240	6425	307.95	15982.3	15950.9
0.066716	8.99943	0.09944	7742	308.35	15960.4	15991.8
0.067771	9.00183	0.10099	7995	308.20	16225.4	16233.2
0.079047	8.99973	0.11782	9211	308.05	16026.6	16010.9
0.084339	8.99961	0.12571	9664	308.10	15759.7	15751.9
0.091052	9.00108	0.13589	10527	308.15	15901.4	15901.4
0.111807	8.99878	0.11666	12614	308.25	15516.9	15532.6
0.112132	9.00323	0.16706	12593	308.10	15446.1	15438.3
0.151115	9.01028	0.22497	17434	308.15	15867.6	15867.6
0.186596	9.00503	0.27795	21417	308.15	15786.2	15786.2
0.186676	8.99493	0.27838	21556	308.15	15881.8	15881.8

根据表 6-4 实测值算得 308.15K 时的平均摩尔溶解焓$\overline{\Delta H_m}$(308.15)=15850.6J·mol^{-1},由式(6-8)外推至 303.15K 和 298.15K,得$\overline{\Delta H_m}$(303.15)=16635.1J·mol^{-1},$\overline{\Delta H_m}$(298.15)=17419.6J·mol^{-1},与文献报道值[32]$\overline{\Delta H_m}$(303.15)=16745.4J·mol^{-1}(浓度为 0.01～0.06mol·kg^{-1}),$\overline{\Delta H_m}$(298.15)=17518J·mol^{-1}±1%[31](浓度为 0.278mol·kg^{-1})相差在 0.7%以内。

为了分析表 6-4 的实验结果,按下列公式[31,36,37]计算 $\Delta H^0(308.15)$:

$$^{\Phi}L=\left(\frac{A_{\mathrm{DM}}^{\mathrm{L}}}{1.8}\right)\ln(1+1.2m^{1/2})-2RT^2\left(\frac{\partial\beta^{(0)}}{\partial T}\right)m-RT^2\left(\frac{\partial\beta^{(1)}}{\partial T}\right)$$
$$\cdot\left[1-(1+2m^{1/2})\mathrm{e}^{-2m^{1/2}}\right] \tag{6-9}$$

$$\Delta H^0(308.15)=\overline{\Delta H_{\mathrm{m}}}(308.15)-{}^{\Phi}\overline{L} \tag{6-10}$$

$$\Delta H^0(308.15)=q_1+q_2T+q_3T^2+q_4T^3+q_5\ln(T-270) \tag{6-11}$$

式中,$^{\Phi}L$ 为稀释焓;$A_{\mathrm{DM}}^{\mathrm{L}}$ 为摩尔焓的 Debye-Hückel 常数,由文献[38]表列值内插至 308.15K 时,得 $3378\mathrm{J}\cdot\mathrm{kg}^{1/2}\cdot\mathrm{mol}^{-3/2}$;$m$ 为质量摩尔浓度;$\partial\beta^{(0)}/\partial T$ 和 $\partial\beta^{(1)}/\partial T$ 值由文献[36]“$\beta^{(0)}$-T”和“$\beta^{(1)}$-T”关系曲线的镜面微分得到,其值分别为 $9.23\times10^{-4}\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-4}\cdot\mathrm{K}^{-1}$ 和 $10.72\times10^{-4}\mathrm{kg}\cdot\mathrm{mol}^{-4}\cdot\mathrm{K}^{-1}$;$R$ 为通用气体常数;q_1、q_2、q_3、q_4、q_5 按文献[36]分别取 1.5774×10^5、-1037.86、2.7739、-0.00284332、-686,由此算得的 $\Delta H^0(308.15)$值列在表 6-5 中。二者相差 0.5%,佐证实测值有一定可靠性。

表 6-5　308.15K 时 KCl 水溶液的无限稀释溶解焓

方程	$\Delta H^0(308.15)/(\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1})$
(6-9)	15547.8
(6-11)	15627.1

6.4　气体 CO_2、H_2S、H_2 在甲醇中的溶解焓

气体溶解焓是热力学和传热学计算中的重要数据,实验测定比较复杂,常用各种计算求溶解焓,误差可达 10%～30%。例如,由气液平衡曲线用 Clapeyron-Clausius 方程算得的溶解焓,误差为 20%～30%。当工艺控制温度范围较宽时,这样计算的结果是不正确的,随着工业生产节能的需要以及科研和设计水平的不断提高,要求准确地测定气体溶解焓。

气体在甲醇中的溶解焓数据文献报道较少,实测数据更少。“低温甲醇洗”工艺设计需要 CO_2、H_2S、H_2 在甲醇中的溶解焓数据。该工艺吸收和再生操作温度为−73～10℃,其溶解焓数据通过计算得到是不可靠的,必须由实验测定。王祥云等[39]用微热量计测定了气体 CO_2、H_2S、H_2 在甲醇中的溶解焓。

试验用甲醇:分析纯;CO_2:99.8%;H_2S:98.0%;H_2:99.9%。

CO_2、H_2S、H_2 在甲醇中的溶解焓用 Setaram 公司的 Calvet 微热量计测定,设计、安装了气路系统。测试系统原理见图 6-1。主要由主控系统、样品测试系统、压力监控系统及外部气源的干燥和预冷系统组成。

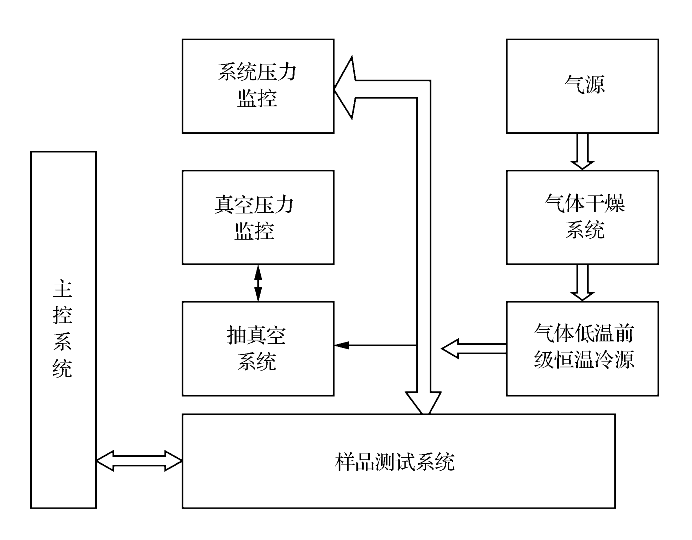


图 6-1　溶解焓测试系统原理

测定时，将装有定量甲醇的“测定池”置于测量端内，连接外部气源，抽真空，至真空度达 0.095MPa，以排除气路中杂质气体的干扰，确保测定的准确性。然后打开“测定池”和“参比池”的气路阀门，通入常压 CO_2 气体。关闭后，平衡 2h，关闭参考端气路阀门，保持“参比池”内的 CO_2 体系在常压状态，打开“测定池”的气路阀门，向样品池通入一定压力的 CO_2 气体，使气液混合。通过主控系统的记录仪，测出该条件下的溶解焓变。记录仪量程为 10mV，走纸速率为 10mm · min^{-1}。根据仪器的量热常数，算得恒定压力状态下 CO_2 气体在恒定温度条件下的溶解焓，其典型的热效应曲线见图 6-2。对于“参比池”，也进行相同的测定，在计算过程中扣除“参比池”内产生的焓变，从而消除测定气体因自身热效应引起的误差，确保所测溶解焓变值的准确性。

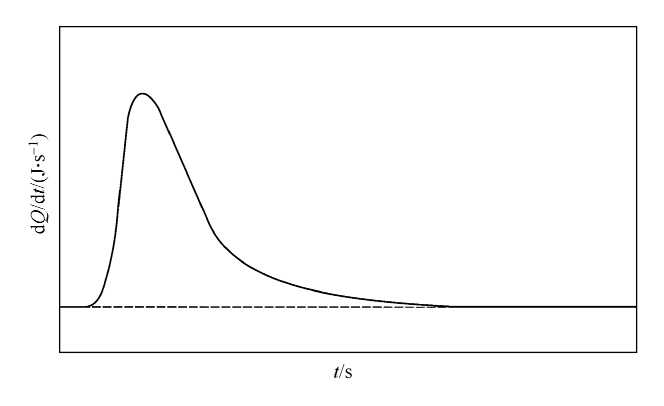


图 6-2　一定温度条件下 CO_2 在甲醇中的溶解热效应曲线

根据记录曲线下的面积,按下式算出 CO_2 在甲醇中的溶解焓:

$$\Delta H=\frac{(A-A')K}{W\cdot S}$$

式中,ΔH 为 CO_2 的溶解焓,$kJ\cdot mol^{-1}$;A 为曲线的积分面积,mm^2;A'为甲醇所占的1mL体积的空池,通入 CO_2(不同压力)所测得的曲线面积的平均值,mm^2;K 为仪器的量热常数,$kJ\cdot mm^{-2}$;W 为甲醇质量,g;S 为在实测样品的同一温度、分压下,CO_2 在甲醇中的溶解度,$mol\cdot g^{-1}$。

仪器的量热常数 K 由与实测样品同一测试温度条件下的一定时间间隔内,对电阻值为999Ω的焦耳效应池通入10mA恒定电流所得的积分值算得。

H_2S、H_2 在甲醇中的溶解焓的测定方法与原理同上。

结果如表6-6～表6-10所示。

表6-6　不同温度下,不同压力 CO_2 在甲醇中的溶解焓

序号	W/g	T/℃	P/MPa	ΔH/($kJ\cdot mol^{-1}$)
1	0.8311	−60	0.105	13.104
2	0.8126	−30	0.186	13.402
3	0.8334	0	0.194	12.601
4	0.8149	25	0.400	13.350
5	0.8211	40	0.191	13.681
6	0.7987	75	0.679	14.901

表6-7　25℃时不同压力 CO_2 在甲醇中的溶解焓

P/MPa	S/($10^{-3}mol\cdot g^{-1}$)	W/g	A/mm^2	A'/mm^2	ΔH/($kJ\cdot mol^{-1}$)	$\overline{\Delta H}$/($kJ\cdot mol^{-1}$)
0.2	0.4592	0.8138	946.7	305.8	11.988	11.715
		0.8159	926.0		11.635	
		0.8121	940.0		11.953	
		0.8204	900.0		11.086	
		0.7900	933.0		12.152	
0.4	0.9241	0.8149	2043.0	607.0	13.403	13.350
		0.8152	2036.0		13.403	
		0.8138	2030.0		13.300	
		0.8036	2023.3		13.402	
		0.8093	2023.3		13.307	

续表

P/MPa	S/(10^{-3}mol·g^{-1})	W/g	A/mm^2	A'/mm^2	ΔH/(kJ·mol^{-1})	$\overline{\Delta H}$/(kJ·mol^{-1})
0.7	1.7384	0.8341	3686.7	1042.0	12.820	12.616
		0.7963	3510.0		12.531	
		0.8111	3563.3		12.568	
		0.8050	3563.3		12.512	
		0.8056	3556.7		12.621	
		0.8074	3566.7		12.642	
1.0	2.4217	0.7935	5241.7	1606.8	13.295	13.317
		0.7927	5241.7		13.308	
		0.7848	5216.7		13.350	

注：仪器量热常数 K 为 7.0352×10^{-6}kJ·mm^{-2}；$\overline{\Delta H}$为溶解焓的平均值(下同)。

表 6-8　40℃时不同压力 CO_2 在甲醇中的溶解焓

P/MPa	S/(10^{-3}mol·g^{-1})	W/g	A/mm^2	A'/mm^2	ΔH/(kJ·mol^{-1})	$\overline{\Delta H}$/(kJ·mol^{-1})
0.1	0.1568	0.8142	1342	417	13.464	13.220
		0.8187	1331		13.231	
		0.7914	1286		13.035	
		0.8102	1316		13.150	
0.2	0.3294	0.8081	2706	851	12.950	12.977
		0.8359	2766		12.924	
		0.8029	2309		13.058	
0.3	0.4893	0.8010	4141	1365	13.162	13.279
		0.8222	4317		13.635	
		0.7853	4115		13.302	
		0.8075	4157		13.133	
		0.8146	4189		13.166	
0.6	0.8940	0.8107	2150	746	13.679	14.167
		0.8117	2220		14.344	
		0.8601	2207		14.313	
		0.8217	2237		14.333	
0.7	1.2108	0.8078	2680	896	12.887	12.840
		0.7769	2610		12.870	
		0.8190	2683		12.731	
		0.8090	2680		12.869	

注：仪器量热常数 K 为 7.0684×10^{-6}kJ·mm^{-2}。

表 6-9　−30℃及−60℃条件下 H_2 在甲醇中的溶解焓

序号	W/g	T/℃	P/MPa	ΔH/(kJ·mol^{-1})	$\overline{\Delta H}$/(kJ·mol^{-1})
1	0.8157	−60	0.902	3.303	3.125
2	0.8126	−60	0.902	2.947	
3	0.8026	−30	0.902	3.772	3.532
4	0.8235	−30	0.902	3.292	

表 6-10　25℃下 H_2S 在甲醇中的溶解焓

序号	W/g	T/℃	P/MPa	ΔH/(kJ·mol^{-1})	$\overline{\Delta H}$/(kJ·mol^{-1})
1	0.8394	25	0.902	20.401	20.399
2	0.8205	25	0.902	20.397	
3	0.8619	25	0.902	20.409	

6.5　从 $\Delta_{liss}H(b)$求 $\Delta_{liss}H(b=0)$、$\Delta_{liss}H(\mathrm{app})$、$\Delta_{liss}H(\mathrm{partial})$、$\Delta_{lil}H_{1,2}$的方法

6.5.1　几种配合物在水中的溶解行为[40]

根据表 6-11 中(298.15±0.005)K 时 $Ln(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot 2H_2O$($Ln=Gd$, Tb, Dy, Y)在水中不同浓度($b$)的溶解焓数据,将表 6-11 中各 b 对应的 $\Delta_{liss}H$ 实测值代入溶解焓经验表达式

$$\Delta_{liss}H = A + Bb + Cb^{1/2} \tag{6-12}$$

得无限稀释时的标准溶解焓 $\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=0)$。

对 $Gd(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=b) = 69.5974 + 1.3576\times10^{-4}b - 2.7012\times10^{-2}b^{1/2}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=0) = 69.60\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

对 $Tb(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=b) = 25.4226 + 1.8448\times10^{-4}b + 21.3519\times10^{-2}b^{1/2}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=0) = 25.42\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

对 $Dy(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=b) = 37.4517 - 1.4648\times10^{-4}b + 16.7082\times10^{-2}b^{1/2}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=0) = 37.45\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

对 $Y(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot 2H_2O$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=b) = 59.3486 + 0.0326\times10^{-4}b + 5.0160\times10^{-2}b^{1/2}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(b=0)=59.35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

表 6-11　各配合物在水中的溶解焓

配合物	$b^*/(10^4\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$\Delta_{liss}H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta_{liss}H(\text{app})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{liss}H(\text{partial})/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
		实测值	计算值		
Gd	0.0000		69.60	0.00	0.00
	7.5491	72.44	72.42	2.85	9.41
	9.9247	74.53	74.56	4.99	14.24
	12.6566	77.16	77.17	7.61	20.02
	14.5307	79.07	79.03	9.47	24.09
	18.1073	82.67	82.69	13.14	32.02
	20.4829	85.20	85.18	15.64	37.38
Tb	0.0000		25.42	0.00	0.00
	8.9566	72.69	72.69	47.33	62.57
	10.3791	74.96	74.95	49.58	64.63
	12.4207	77.60	77.63	52.27	66.75
	14.1198	79.50	79.47	54.10	67.93
	16.3721	81.46	81.47	56.10	68.82
	17.2282	82.15	82.12	56.75	68.99
Dy	0.0000		37.45	0.00	0.00
	7.4236	72.09	72.10	34.69	46.63
	9.1812	74.65	74.63	37.23	49.15
	12.1060	77.85	77.85	40.47	51.88
	14.8341	80.06	80.07	42.70	53.24
	17.7459	81.85	81.84	44.48	53.79
	18.8067	82.31	82.29	45.01	53.81
Y	0.0000		59.35	0.00	0.00
	6.0920	71.92	71.93	12.57	18.95
	8.4361	74.21	74.19	14.83	22.38
	13.7981	78.62	78.60	19.06	28.80
	15.7352	79.76	79.76	20.39	30.81
	19.3988	82.08	82.08	22.69	34.33
	21.4903	83.33	83.30	23.92	36.20

注：b 为浓度。

由描述表观摩尔焓 $\Delta_{liss}H(app)$、溶解焓 $\Delta_{liss}H_m^\ominus(b=b)$和标准溶解焓 $\Delta_{liss}H_m^\ominus$ $(b=0)$关系的经验表达式

$$\Delta_{liss}H(app)=\Delta_{liss}H_m^\ominus(b=b)-\Delta_{liss}H_m^\ominus\quad(b=0)\tag{6-13}$$

得 $\Delta_{liss}H(app)$

对 $Gd(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(app)=1.3576\times10^{-4}b-2.7012\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Tb(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(app)=-1.8448\times10^{-4}b+21.3519\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Dy(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(app)=-1.4648\times10^{-4}b+16.7082\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Y(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot 2H_2O$

$$\Delta_{liss}H(app)=0.0326\times10^{-4}b+5.0160\times10^{-2}b^{1/2}$$

由相对偏摩尔焓 $\Delta_{liss}H(partial)$的定义和描述 $\Delta_{liss}H(partial)$和 $\Delta_{liss}H(app)$关系的经验表达式

$$\Delta_{liss}H(partial)=b\left(\frac{\partial\Delta_{diss}H}{\partial b}\right)+\Delta_{liss}H(app)\tag{6-14}$$

得 $\Delta_{liss}H(partial)$。

对 $Gd(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(partial)=2.7152\times10^{-4}b-4.0518\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Tb(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(partial)=-3.6896\times10^{-4}b+32.0279\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Dy(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{liss}H(partial)=-2.9291\times10^{-4}b+25.0623\times10^{-2}b^{1/2}$$

对 $Y(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot 2H_2O$

$$\Delta_{liss}H(partial)=0.0652\times10^{-4}b+7.5240\times10^{-2}b^{1/2}$$

由稀释焓 $\Delta_{lil}H_{1,2}$的经验表达式

$$\Delta_{lil}H_{1,2}=\sum_{2}^{1}A_i\left[(b_2^{1/2})^i-(b_1^{1/2})^i\right]\tag{6-15}$$

得 $\Delta_{lil}H_{1,2}$。

对 $Gd(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{lil}H_{1,2}=1.3576\times10^{-4}(b_2-b_1)-2.7012\times10^{-2}(b_2^{1/2}-b_1^{1/2})$$

对 $Tb(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{lil}H_{1,2}=-1.8448\times10^{-4}(b_2-b_1)+21.3519\times10^{-2}(b_2^{1/2}-b_1^{1/2})$$

对 $Dy(Gly)_4Im(ClO_4)_3\cdot H_2O$

$$\Delta_{lil}H_{1,2}=-1.4648\times10^{-4}(b_2-b_1)+16.7082\times10^{-2}(b_2^{1/2}-b_1^{1/2})$$

对 $Y(Gly)_4Im(ClO_4)_3 \cdot 2H_2O$

$$\Delta_{lil} H_{1,2} = 0.0326 \times 10^{-4}(b_2 - b_1) + 5.0106 \times 10^{-2}(b_2^{1/2} - b_1^{1/2})$$

6.5.2 FOX-7 在 DMSO 中的溶解行为[41]

将表 6-12 中(298.15±0.005)K 时 FOX-7 在 DMSO 中的溶解焓数据(b_i,$\Delta_{liss} H_i$,$i=1,2,\cdots,L$):

表 6-12 FOX-7 在 DMSO 中的溶解焓

$b/(10^{-2}\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	$b^{1/2}$	$\Delta_{diss}H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta_{diss}H(\text{app})$	$\Delta_{diss}H(\text{partial})$
		实测值	计算值	$/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
2.14	0.146	−8.64	−8.58	−18.04	−16.48
2.50	0.158	−8.81	−8.80	−17.28	−16.66
3.00	0.173	−8.83	−8.79	−15.71	−16.60
3.18	0.178	−8.73	−8.72	−15.04	−16.56
3.68	0.192	−8.38	−8.37	−12.98	−16.22

代入方程(6-12),得溶解焓经验表达式

$$\Delta_{liss} H = 8.2146 - 207.343b^{1/2} + 629.7194b \tag{6-16}$$

得无限稀释时的标准溶解焓

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(b=0) = 8.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

据此,由方程(6-13)得

$$\Delta_{liss} H(\text{app}) = -207.343b^{1/2} + 629.7194b \tag{6-17}$$

由方程(6-14)得

$$\Delta_{liss} H(\text{partial}) = 1259.44b - 311.0145b^{1/2} \tag{6-18}$$

6.6 $M(NTO)_n$ 和 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的热化学和热力学性质[42~44]

6.6.1 NTO 金属盐水合物 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 在水中的溶解焓及 $KNTO \cdot H_2O(cr)$ 与 $CuSO_4(aq)$、$Pb(NO_3)_2(aq)$和 $Zn(NO_3)_2(aq)$的沉淀反应焓测定

易溶性 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 在去离子水中的溶解焓及 $KNTO \cdot H_2O(cr)$与 $CuSO_4(aq)$、$Pb(NO_3)_2(aq)$和 $Zn(NO_3)_2(aq)$的反应焓是通过量热实验获得的。

1. 试样

实验中所用 NTO 金属盐水合物 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$($M=Li$,$n=1$,$m=2$;$M=Na,K$,$n=1$,$m=1$;$M=Mg,Mn,Co,Ni$,$n=2$,$m=8$;$M=Ca$,$n=2$,$m=4$;

M＝Ba，n＝2，m＝3；M＝Y，Yb，n＝3，m＝6；M＝La，Ce，Pr，Sm，Eu，Gd，n＝3，m＝7；M＝Nd，n＝3，m＝8；M＝Tb，Dy，n＝3，m＝5）均按文献[45]报道的方法制备与纯化。溶解反应用 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 和沉淀反应生成物 $Pb(NTO)_2 \cdot H_2O$、$Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O$ 和 $Zn(NTO)_2 \cdot H_2O$ 的结构经元素分析、电导分析、IR、MS、NMR、TG-DTG 及 X 射线衍射等技术表征[45]。它们的纯度经化学分析确定，大于 99.6%。实验前所有盐均过 160 目筛，置于真空干燥器中备用。实验中所用去离子水由美国 MILLI-Q 系统制备，其电导率为 5.48×10^{-8} S · cm^{-1}。

为使沉淀反应中的 $KNTO \cdot H_2O$(cr)完全反应，配制了 0.02502mol · L^{-1} $Pb(NO_3)_2$、0.05607mol · L^{-1} $CuSO_4$ 和 0.05204mol · L^{-1} $Zn(NO_3)_2$ 溶液。配制溶液中所用的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$（AR，＞99%）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（AR，＞99%）和 $Pb(NO_3)_2$（GR，＞99.9%）均由西安化学试剂厂提供。

2. 仪器及实验条件

量热实验在法国 SETARAM 公司的 BT215 型 Calvet 微热量计上进行。实验条件：放大器量程 1000μV；操作温度（298.15±0.005）K；记录仪量程 5～50mV，视试样量大小而定；走纸速率 2.5mm · min^{-1}；自动积分打印时间 100s；298.15K 时仪器的量热常数经焦耳效应实验确定，其值为 18.451×10^{-4} J · $字^{-1}$。采用水和试样分开装填的体积为 15mL 的不锈钢试样池，热平衡 3h 后，用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿，使溶质与溶剂混合。为了考核量热系统的可靠性，测定了在 298.15K 时纯度为 99.999% 的 KCl 晶体在去离子水中的溶解焓，结果列于表 6-13 中。

表 6-13　在 298.15K 下 KCl(cr)在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
12.110	3075	17.238
18.280	2037	17.257
19.452	1914	17.110
29.383	1267	17.316
34.612	1078	17.243
44.620	834	17.179
		平均值 17.217±0.053

注：（1）m 表示 KCl(cr)的质量；$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$ 表示摩尔溶解焓；r'表示物质的量比 $n(H_2O)/n(KCl)$；

（2）置信区间按 t 检验法在置信度 99% 下计算，下同。

实测值（17.217±0.53）kJ · mol^{-1} 与相同条件下的文献报道值 17.234kJ · mol^{-1}[46]十分接近，两者相差在 0.1% 以内，证明采用的量热系统是可靠的。

3. 实验结果

在 298.15K 下 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$($M=Li, n=1, m=2$；$M=Na, K, n=1, m=1$；$M=Mg, Mn, Co, Ni, n=2, m=8$；$M=Ca, n=2, m=4$；$M=Ba, n=2, m=3$；$M=Y, Yb, n=3, m=6$；$M=La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, n=3, m=7$；$M=Nd, n=3, m=8$；$M=Tb, Dy, n=3, m=5$)在去离子水中的溶解焓($\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$)值列在表 6-14～表 6-33 中。

表 6-14 在 298.15K 下 $LiNTO \cdot 2H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
2.534	26969	22.00
2.640	25936	22.00
4.791	16407	22.09
6.596	10560	22.17
6.892	9808	22.31
7.315	9225	22.16
8.740	7626	22.02
10.000	6696	22.12
10.041	6749	22.20
10.030	6684	22.30
10.022	6207	22.26
13.034	6135	22.14
10.979	6142	22.20
11.965	5686	22.25
11.954	5674	22.68
11.952	5697	22.02
		平均值 22.16±0.08

表 6-15 在 298.15K 下 $NaNTO \cdot H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
7.180	11833	30.29
8.130	10450	30.41
12.065	7042	30.65
13.534	6273	30.28
13.738	6184	30.08
16.025	5301	30.62
20.230	4241	30.38
		平均值 30.39±0.28

表 6-16　在 298.15K 下 KNTO · H_2O(cr)在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
7.284	13310	45.06
8.932	10800	43.61
9.147	10604	44.23
11.311	8539	44.52
12.403	7950	44.68
15.376	6292	45.32
16.601	5819	44.01
17.284	5589	44.01
20.176	4789	44.28
22.301	4340	43.78
22.505	3772	43.08
27.163	3554	43.94
29.778	3243	45.24
		平均值 44.41±0.48

表 6-17　在 298.15K 下 Mg$(NTO)_2$ · $8H_2O$(cr)在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
1.680	126843	60.43
1.930	110413	60.31
2.400	88791	60.01
3.230	66974	60.66
3.450	61756	60.91
3.810	55494	60.61
4.375	48708	60.35
5.510	38675	60.71
6.140	34706	60.38
		平均值 60.49±0.30

表 6-18 在 298.15K 下 $Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
6.081	28548	31.24
9.442	19371	30.90
10.606	16359	30.84
16.935	10237	30.89
19.112	9075	30.33
21.536	8057	30.56
23.538	7361	31.07
27.060	6413	31.02
30.359	5713	30.43
35.360	4908	30.68
39.371	4406	30.73
45.352	3826	30.49
51.107	3394	30.70
55.288	3135	30.90
66.290	2616	30.30
		平均值 30.74±0.21

表 6-19 在 298.15K 下 $Ba(NTO)_2 \cdot 3H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
5.300	79638	43.65
6.594	66942	43.53
6.433	65137	43.21
9.312	47443	43.20
10.242	43033	43.01
12.176	36335	43.39
15.152	29026	42.91
15.388	28681	43.01
15.450	31764	44.00
		平均值 43.32±0.39

表 6-20　在 298.15K 下 $Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
9.360	24401	64.26
10.570	21608	64.04
10.900	20954	64.08
11.280	20248	63.49
11.950	19113	63.39
12.770	17886	63.14
13.400	17045	63.35
13.800	16550	63.62
		平均值 63.68±0.48

表 6-21　在 298.15K 下 $Co(NTO)_2 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
4.835	47651	61.42
5.570	41363	61.09
5.780	39860	61.39
6.990	32960	61.35
8.180	28165	61.48
9.380	24562	61.11
9.428	24437	61.60
12.000	19199	61.91
12.660	18190	61.72
		平均值 61.34±0.26

表 6-22　在 298.15K 下 $Ni(NTO)_3 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
3.870	59502	56.04
3.900	59044	56.30
4.100	56164	56.01
4.340	53058	56.24
4.860	47381	56.70
5.240	43945	56.35
5.700	40399	56.74
7.093	32465	56.71
		平均值 56.39±0.32

表 6-23 在 298.15K 下 $Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
12.460	23423	33.56
15.947	18301	34.13
22.830	12783	33.81
24.238	12041	34.38
29.520	9886	34.03
31.990	9120	34.00
32.340	9024	33.46
41.470	7038	33.74
		平均值 33.89±0.38

表 6-24 在 298.15K 下 $La(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
5.180	62900	41.35
5.940	54852	40.92
5.620	49218	40.72
7.550	43135	40.96
7.697	42331	40.96
9.161	35566	40.72
9.418	34596	41.02
10.018	32534	41.40
		平均值 41.01±0.25

表 6-25 在 298.15K 下 $Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
4.780	68291	40.60
6.390	51085	41.13
7.285	44809	41.04
8.600	37957	40.80
9.470	34470	41.12
10.056	32461	40.63
10.950	29811	41.07
15.220	25386	40.72
18.510	17635	41.22
		平均值 40.93±0.24

表 6-26　在 298.15K 下 $Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
11.247	29059	36.81
12.375	26410	37.85
14.300	22855	37.06
18.270	17888	37.13
19.760	16540	37.32
23.040	14181	37.00
24.760	13200	37.34
28.875	11319	36.88
30.430	10740	37.52
36.760	8891	37.76
		平均值 37.27±0.36

表 6-27　在 298.15K 下 $Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
7.220	46744	38.67
11.891	28382	39.62
14.590	23132	39.73
15.002	22499	39.14
16.180	20858	39.03
16.376	20609	39.37
17.830	18928	38.73
19.000	17763	38.71
20.250	16666	39.15
20.630	16359	39.70
		平均值 39.15±0.41

表 6-28　在 298.15K 下 $Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
12.560	26397	49.20
12.850	25801	49.74
14.440	22960	49.42
15.590	21267	49.64

续表

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
15.640	21199	49.64
16.060	20644	49.94
24.620	13467	49.69
27.500	12056	49.83
33.790	9812	49.60
		平均值 49.63±0.24

表 6-29　在 298.15K 下 $Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
14.208	23391	48.38
15.350	21651	47.34
15.900	20902	48.25
17.180	19345	48.08
17.319	19190	47.98
17.504	18987	48.18
18.370	18092	48.44
18.470	17994	47.60
18.800	17678	47.79
		平均值 48.09±0.29

表 6-30　在 298.15K 下 $Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
2.560	135832	50.20
5.841	59507	50.21
6.522	53316	50.11
6.738	51631	49.94
8.259	42280	50.33
8.700	39997	50.19
9.434	46843	50.29
13.229	27557	50.12
14.440	24123	50.03
		平均值 50.19±0.13

表 6-31　在 298.15K 下 $Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
9.150	34736	42.17
10.370	30649	41.94
12.250	25945	42.35
12.763	24903	42.12
12.820	24792	41.94
13.340	23825	42.10
15.200	20910	42.09
15.876	20020	42.29
24.165	13152	42.20
		平均值 42.14±0.17

表 6-32　在 298.15K 下 $Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
9.180	34186	41.63
11.580	27600	41.24
13.200	24213	41.21
13.645	23423	41.31
14.570	21956	41.71
14.830	21552	41.56
19.600	16307	41.59
22.692	14085	41.31
25.070	12748	41.62
		平均值 41.46±0.22

表 6-33　在 298.15K 下 $Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O(cr)$在去离子水中的溶解焓

m/mg	r'	$\Delta_{diss}H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
7.355	45395	36.21
8.900	37514	36.58
13.130	25429	36.20
17.310	19288	36.19
17.390	19199	36.59
17.850	18705	36.48
23.580	14159	36.08
23.640	14123	36.15
		平均值 36.31±0.25

KNTO · H_2O(cr)与 $Pb(NO_3)_2$(aq)、$CuSO_4$(aq)和 $Zn(NO_3)_2$(aq)的沉淀反应焓($\Delta H_m^\ominus$)见表 6-34～表 6-36。

表 6-34 在 298.15K 下 KNTO · H_2O(cr)与 0.02502mol · L^{-1} $Pb(NO_3)_2$(aq)的沉淀反应焓

m/mg	$\Delta_r H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
4.381	83.45
5.482	82.37
7.064	83.36
8.248	81.86
9.567	82.61
11.500	81.81
12.740	82.34
12.974	82.45
17.179	81.61
	平均值 82.43±0.72

表 6-35 在 298.15K 下 KNTO · H_2O(cr)与 0.0560mol · L^{-1} $CuSO_4$(aq)的沉淀反应焓

m/mg	$\Delta_r H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
12.150	72.38
13.949	72.20
20.711	72.18
22.322	72.02
22.756	72.33
22.050	72.14
	平均值 72.20±0.21

表 6-36 在 298.15K 下 KNTO · H_2O(cr)与 0.05204mol · L^{-1} $Zn(NO_3)_2$(aq)的沉淀反应焓

m/mg	$\Delta_r H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
13.410	88.35
15.142	88.73
16.100	88.47
17.494	87.76
18.258	88.05
19.045	88.13
23.345	87.58
24.034	87.87
26.260	89.11
	平均值 88.30±0.53

6.6.2　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$的标准生成焓

表6-14～表6-33中的结果表明,实验条件下,$\Delta_{diss}H_m^\ominus$值与浓度几乎无关。

由于NTO有较强的酸性($pK_a=3.76$)[47],因此有理由认为上述各盐在去离子水中是按过程(6-19)进行的

$$M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_{diss}H_m^\ominus} M^{n+}(aq,\infty)+nNTO(aq,\infty)+mH_2O(l) \tag{6-19}$$

溶解实验后在溶液中未检测到固体残渣的事实,进一步佐证上述$M(NTO)_n \cdot mH_2O$确实是按过程(6-19)完全离解的。

在做过程(6-19)的实验中,由于使用了高r'值,即浓度小、稀释热小,因此表6-14～表6-33中的$\Delta_{diss}H_m^\ominus$平均值可视为无限稀释状态时的溶解焓值。

将表6-14～表6-33中各NTO金属盐水合物在水中的溶解焓$\Delta_{diss}H_m^\ominus$值,$\Delta_f H_m^\ominus(NTO,aq,\infty)=-(94.3\pm2.1)kJ \cdot mol^{-1}$[48],取自文献[49]的下列数据:

$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l)=-285.83kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Li^+,aq,\infty)=-278.48kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Na^+,aq,\infty)=-240.12kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(K^+,aq,\infty)=-252.38kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Mg^{2+},aq,\infty)=-466.85kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Ca^{2+},aq,\infty)=-542.83kJ \cdot mol^{-1}$;

$\Delta_f H_m^\ominus(Ba^{2+},aq,\infty)=-537.64kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Mn^{2+},aq,\infty)=-220.75kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Co^{2+},aq,\infty)=-58.16kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Ni^{2+},aq,\infty)=-53.97kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Y^{3+},aq,\infty)=-723.41kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(La^{3+},aq,\infty)=-707.10kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Ce^{3+},aq,\infty)=-696.22kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Pr^{3+},aq,\infty)=-704.59kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Nd^{3+},aq,\infty)=-696.22kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Sm^{3+},aq,\infty)=-691.62kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Eu^{3+},aq,\infty)=-605.0kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Gd^{3+},aq,\infty)=-686.18kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^\ominus(Tb^{3+},aq,\infty)=-682.83kJ \cdot mol^{-1}$,

$\Delta_f H_m^\ominus(Dy^{3+},aq,\infty)=-698.73kJ \cdot mol^{-1}$,

$$\Delta_f H_m^\ominus(Yb^{3+}, aq, \infty) = -674.46 kJ \cdot mol^{-1}$$

代入式(6-20)

$$\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr, 298.15K]$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus(M^{n+}, aq, \infty) + \Delta_f H_m^\ominus(NTO^-, aq, \infty) + m\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_{diss} H_m^\ominus \tag{6-20}$$

得

$$\Delta_f H_m^\ominus(LiNTO \cdot 2H_2O, cr) = -(966.6 \pm 2.2) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(NaNTO \cdot H_2O, cr) = -(650.6 \pm 2.4) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(KNTO \cdot H_2O, cr) = -(676.9 \pm 2.6) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(3002.6 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O, cr] = -(1905.5 \pm 4.4) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Ba(NTO)_2 \cdot 3H_2O, cr] = -(1627.0 \pm 2.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2759.7 \pm 4.7) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Co(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2594.7 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Ni(NTO)_2 \cdot 8H_2O, cr] = -(2585.6 \pm 4.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O, cr] = -(2755.2 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[La(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3031.8 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3020.6 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3025.6 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O, cr] = -(3304.9 \pm 6.7) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3025.0 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(2936.8 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O, cr] = -(3020.1 \pm 6.4) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O, cr] = -(2437.0 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O, cr] = -(2452.2 \pm 6.5) kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus[Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O, cr] = -(2708.6 \pm 6.6) kJ \cdot mol^{-1}$$

根据 $KNTO \cdot H_2O(cr)$与 $Pb(NO_3)_2(aq)$、$CuSO_4(aq)$和 $Zn(NO_3)_2(aq)$的沉淀反应(6-21)～(6-23)

$$Pb(NO_3)_2(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m1}^\ominus} Pb(NTO)_2 \cdot H_2O\downarrow + 2KNO_3(aq) + H_2O(l) \tag{6-21}$$

$$CuSO_4(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m2}^\ominus} Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O\downarrow + K_2SO_4(aq) \tag{6-22}$$

$$Zn(NO_3)_2(aq) + 2KNTO \cdot H_2O(cr) \xrightarrow{\Delta_r H_{m3}^\ominus} Zn(NTO)_2 \cdot H_2O\downarrow$$

$$+2KNO_3(aq)+H_2O(l) \quad (6\text{-}23)$$

知方程(6-24)～方程(6-26)

$$\Delta H_m^{\ominus}[Pb(NTO)_2 \cdot H_2O,cr]=\Delta H_{m1}^{\ominus}+\Delta H_m^{\ominus}[Pb(NO_3)_2,aq] +2\Delta H_m^{\ominus}(KNTO \cdot H_2O,cr)-2\Delta H_m^{\ominus}(KNO_3,aq)-\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l) \quad (6\text{-}24)$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O,cr)=\Delta H_{m2}^{\ominus}+\Delta H_m^{\ominus}(CuSO_4,aq) +2\Delta H_m^{\ominus}(KNTO \cdot H_2O,cr)-\Delta H_m^{\ominus}(K_2SO_4,aq) \quad (6\text{-}25)$$

$$\Delta H_m^{\ominus}[Zn(NTO)_2 \cdot H_2O,cr]=\Delta H_{m3}^{\ominus}+2\Delta H_m^{\ominus}(KNTO \cdot H_2O,cr) +\Delta H_m^{\ominus}(Zn(NO_3)_2,aq)-2\Delta H_m^{\ominus}(KNO_3,aq)-\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l) \quad (6\text{-}26)$$

将表 6-34～表 6-36 中的实测 $\Delta H_{m1\sim3}^{\ominus}$ 值,本实验测得的 $\Delta H_m^{\ominus}(KNTO \cdot H_2O,cr)=-(676.9\pm2.6)kJ \cdot mol^{-1}$,引自文献[49]的 $\Delta H_m^{\ominus}(KNO_3,aq,\infty)=-459.74 kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l)=-285.83kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta H_m^{\ominus}(CuSO_4,aq)=-844.50kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta H_m^{\ominus}(K_2SO_4,aq,\infty)=-1414.0kJ \cdot mol^{-1}$,$\Delta H_m^{\ominus}[Zn(NO_3)_2,aq,\infty]=-568.60 kJ \cdot mol^{-1}$ 由反应(6-27)

$$Pb(NO_3)_2(cr) \xrightarrow{\Delta_{liss} H_{m1}^{\ominus}} Pb(NO_3)_2 \quad (aq,\infty) \quad (6\text{-}27)$$

得到的 $\Delta H_m^{\ominus}[Pb(NO_3)_2,aq,\infty]=-181.3kJ \cdot mol^{-1}$(计算中 $\Delta H_m^{\ominus}[Pb(NO_3)_2,cr]=-219.0kJ \cdot mol^{-1}$,取自文献[50];$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}=37.7kJ \cdot mol^{-1}$,取自文献[51]),代入方程(6-24)～方程(6-26)得

$$\Delta H_m^{\ominus}[Pb(NTO)_2 \cdot H_2O,cr]=-(247.4\pm5.9)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}[Cu(NTO)_2 \cdot H_2O,cr]=-(712.1\pm5.4)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}[Zn(NTO)_2 \cdot H_2O,cr]=-(628.8\pm5.7)kJ \cdot mol^{-1}$$

6.6.3　NTO 金属盐 $M(NTO)_n$ 的晶格能、晶格焓和标准生成焓

1. $M(NTO)_n$ 的晶格能,$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n,cr]$

$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n,cr]$值按 Kapustinskii 公式[52]计算

$$\Delta U_L^{\ominus}=1201.6\frac{\eta\eta\sum n}{r_1+r_2}\left(1-\frac{0.345}{r_1+r_2}\right)kJ \cdot mol^{-1} \quad (6\text{-}28)$$

式中,η、η 分别为阴阳离子化合价的绝对值;r_1、r_2 分别为阴阳离子的半径,Å,其中 NTO 负离子的半径为 2.5Å[53];求和项 $\sum n$ 为晶体分子中正负离子数目之和。计算结果见表 6-37。由 NTO 镧系金属盐的晶格能分别是镧系元素的原子序数(Z)、金属离子半径(r)作图,得图 6-3 的直线Ⅰ和Ⅱ。由此可见:①随 Z 值增加,相应 NTO 镧系金属盐的晶格能递增。这与随着镧系元素的 Z 的增加,镧系金属离子半径收缩有关。NTO 镧系金属盐的晶格能与镧系元素的 Z 值间符合线性关

系：$\Delta U_L^{\ominus}$[M(NTO)$_n$,cr]= −2840 −14.55Z,相关系数 R' = −0.9941。随着 r 的收缩，$-\Delta U_L^{\ominus}$[M(NTO)$_3$,cr]依次增大，符合关系式：$\Delta U_L^{\ominus}$[M(NTO)$_3$,cr]= −4664+950.6r,R'=0.9983，反映晶格能与组成晶体的金属离子半径成反比这一规律。②Y(NTO)$_3$ 的晶格能 3781kJ·mol^{-1}处在 Gd(NTO)$_3$ 的 37731kJ·mol^{-1}和Tb(NTO)$_3$的 37881kJ·mol^{-1}之间，佐证 Y 确实归属稀土元素组。

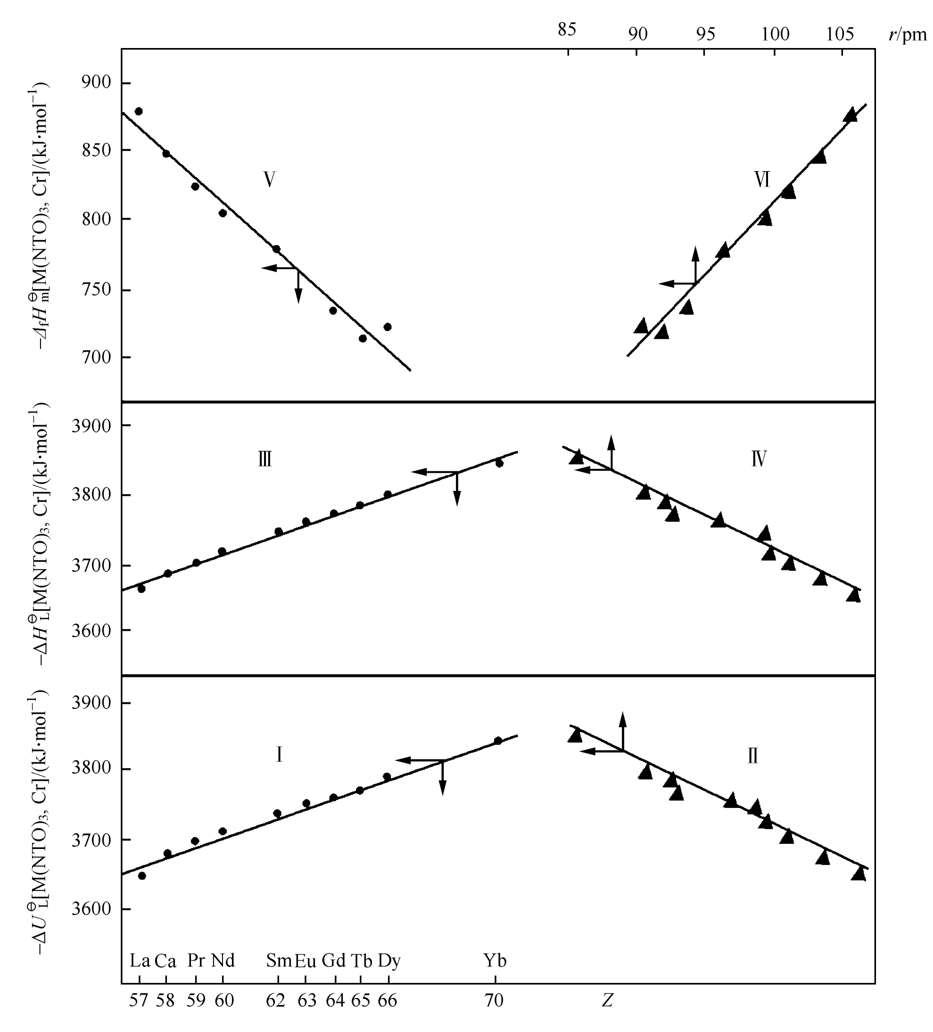


图 6-3 $-\Delta U_L^{\ominus}$[M(NTO)$_3$,cr]，$-\Delta H_L^{\ominus}$[M(NTO)$_3$,cr]，$-\Delta_f H_m^{\ominus}$[M(NTO)$_3$,cr]值与镧系原子序数 Z 和离子半径 r 的关系

2. M(NTO)$_n$ 的晶格焓，$\Delta H_L^{\ominus}$[M(NTO)$_n$,cr]

根据晶格焓与晶格能的关系式

$$\Delta H_{L}^{\ominus} = \Delta U_{L}^{\ominus} + \Delta n RT \tag{6-29}$$

式中，Δn 为晶格形成前后气态离子数的变化量。

算出的 $\Delta H_{L}^{\ominus}[M(NTO)_n, cr]$ 值，见表 6-37。由 NTO 镧系金属盐的晶格焓对镧系金属的 Z 值及 r 值作图，得图 6-3 的直线Ⅲ和Ⅳ。图中两条直线可用如下方程描述：

$$\Delta H_{L}^{\ominus}[M(NTO)_3, cr] = -2837 - 14.77Z, \quad R' = -0.9955$$

$$\Delta H_{L}^{\ominus}[M(NTO)_3, cr] = -4689 + 964.8r, \quad R' = -0.9998$$

表 6-37　NTO 金属盐[M(NTO)₃, cr]的晶格能、晶格焓和标准生成焓

$M(NTO)_n$	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, g)$ /(kJ·mol⁻¹)	$r(M^{n+}, g)$ /Å	$-\Delta U_L^{\ominus}$ /(kJ·mol⁻¹)	$-\Delta H_L^{\ominus}$ /(kJ·mol⁻¹)	$\Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n, cr]$ /(kJ·mol⁻¹)
LiNTO	679.57	0.60	689.0	694.0	388.7
NaNTO	608.98	0.95	626.9	631.9	397.2
KNTO	514.30	1.33	571.0	575.9	435.9
$Mg(NTO)_2$	2348.5	0.65	2038	2046	446.1
$Ca(NTO)_2$	1925.9	0.99	1862	1869	691.7
$Mn(NTO)_2$	2519.2	0.80	1956	1964	193.6
$Co(NTO)_2$	2841.6	0.74	1988	1996	97.0
$Cu(NTO)_2$	3054.0	0.72	1999	2007	−298.4
$Zn(NTO)_2$	2782.7	0.74	1988	1996	−38.1
$Y(NTO)_3$	4215.4	0.93	3781	3791	698.5
$La(NTO)_3$	3904.5(57)*	1.061	3657	3667	885.4
$Ce(NTO)_3$	3963.9(58)	1.034	3682	3692	851.0
$Pr(NTO)_3$	4002.0(59)	1.013	3702	3711	831.9
$Nd(NTO)_3$	4041.3(60)	0.995	3719	3728	809.6
$Sm(NTO)_3$	4095.3(62)	0.964	3748	3758	785.6
$Eu(NTO)_3$	4230.9(63)	0.950	3762	3772	664.0
$Gd(NTO)_3$	4165.6(64)	0.938	3773	3783	740.3
$Tb(NTO)_3$	4197.0(65)	0.923	3788	3798	723.9
$Dy(NTO)_3$	4026.6(65)	0.908	3803	3813	729.3
$Yb(NTO)_3$	4318.9(70)	0.858	3853	3863	604.0

* 括号内数据系镧系元素原子序数。

3. NTO 气态负一价离子的标准生成焓，$\Delta_f H_m^\ominus$(NTO,g)

设 $\Delta_f H_m^\ominus$(NTO,cr)是 298.15K 时从气态阴、阳离子 M^+(g)和 NTO^-(g)形成晶体 MNTO 过程中的焓变

$$M^+(g)+NTO^-(g)\xrightarrow{\Delta H_L^\ominus(MNTO,cr)}MNTO(cr)\quad (M^+=MH_4^+,K^+,Na^+)\tag{6-30}$$

由 $\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)=\Delta_f H_m^\ominus(MNTO,cr)-\Delta_f H_m^\ominus(M^+,g)-\Delta H_L^\ominus(MNTO,cr)$和关系式(6-29)知

$$\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)=\Delta_f H_m^\ominus(MNTO,cr)-\Delta_f H_m^\ominus(M^+,g)-\Delta U_L^\ominus(MNTO,cr)-\Delta nRT$$

式中

$$\Delta_f H_m^\ominus(NH_4NTO,cr)=-269.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [53]

$$\Delta_f H_m^\ominus(KNTO,cr)=-385.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [53]

$\Delta_f H_m^\ominus$(NsNTO,cr)$=-362.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[48]，　$\Delta_f H_m^\ominus(NH_4^+,g)=-619\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[49]

$\Delta_f H_m^\ominus(K^+,g)=514.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[49]，　$\Delta_f H_m^\ominus(Na^+,g)=-608.98\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[49]

$\Delta H_L^\ominus(NH_4NTO,cr)=512\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[53]，　$\Delta U_L^\ominus(KNTO,cr)=-550\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[53]

$\Delta U_L^\ominus(NaNTO,cr)=-560\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[53]，　$\Delta n=-2$，　$RT=2.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由此算得

$$\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)=-374.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. NTO 金属盐的标准生成焓，$\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]$

设 $\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]$是 298.15K 时从气态阴、阳离子形成晶体过程(6-30)时的焓变

$$M^+(g)+nNTO^-(g)\xrightarrow{\Delta H_L^\ominus[M(NTO)_n,cr]}M(NTO)_n(cr)$$

则有

$$\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]=\Delta_f H_m^\ominus(M^{n+},g)+n\Delta_f H_m^\ominus(NTO,g)+\Delta H_L^\ominus[M(NTO)_n,cr]\tag{6-31}$$

将引自文献[6]的 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n+},g)$、本文算得的 $\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)$和 $\Delta H_L^\ominus[M(NTO)_n,cr]$值代入式(6-31)，得表 6-37 中的 $\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]$值。以镧系金属元素的 $\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]$值对镧系元素的相应 Z 值和 r 值作图，得图 6-3 的直线Ⅴ和Ⅵ。由图可见，除 Eu 和 Yb 两点外，其余各点符合线性关系：$\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]=-1873+17.57Z$，$R'=0.9865$；$\Delta_f H_m^\ominus[M(NTO)_n,cr]=266.5-1083r$，$R'=-0.9920$。$\Delta_f H_m^\ominus[Eu(NTO)_3,cr]$和 $\Delta_f H_m^\ominus[Yb(NTO)_3,cr]$的值偏离直线可能与 Eu 和 Yb 易形成外层电子半满($4f^7$)的 Eu^{2+} 和全满($4f^{14}$)的

Yb^{2+} 价态，而不易形成 Eu^{3+} 和 Yb^{3-} 有关。

6.6.4　$M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓、晶格能和标准脱水焓

1. $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓 $\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

设 $\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$是 298.15K 时从气态阴、阳离子 $M^{n+}(g)$、$NTO^-(g)$和气体分子 $H_2O(g)$形成晶体过程(6-32)的焓变

$$M^{n+}(g) + nNTO^-(g) + mH_2O(g) \xrightarrow{\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]} M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr) \tag{6-32}$$

$$\Delta H_L^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] - \Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+},g) - n\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-,g) - \Delta H_L^{\ominus}(H_2O,g) \tag{6-33}$$

式中，$\Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$为本文计算值；$\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-,g) = -374.3kJ \cdot mol^{-1}$为 6.5.3 节的结果；$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.82kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+},g)$引自文献[6]；将上述数据代入式(6-33)，则得表 6-38 中的 $\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$值。

2. $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓 $\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$值由关系式(6-34)算得，结果列于表 6-38 中。

$$\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] = \Delta U_L^{\ominus}[(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] + \Delta nRT \tag{6-34}$$

3. $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的标准脱水焓，$\Delta H_d^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$

按脱水反应(6-35)和方程(6-36)计算标准脱水焓

$$M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr) \xrightarrow{\Delta H_d^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]} M(NTO)_n(cr) + mH_2O(l) \tag{6-35}$$

$$\Delta H_d^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] = \Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n(cr)] + \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l) - \Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr] \tag{6-36}$$

式中，$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l) = -285.83kJ \cdot mol^{-1}$；$\Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n,cr]$和 $\Delta_f H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$值取自本文计算值。

计算结果见表 6-38。

表 6-38　NTO金属盐水合物的标准生成焓、晶格焓、晶格能和标准脱水焓

$(NTO)_n \cdot mH_2O$	$-\Delta_f H_m^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹)	$-\Delta H_L^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹)	$-\Delta U_L^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹)	$\Delta H_d^\ominus$ /(kJ·mol⁻¹)
$LiNTO \cdot 2H_2O$	966.6±2.2	788,13	778,21	6.21
$NaNTO \cdot H_2O$	650.6±2.4	643,.36	635.92	2.17
$KNTO \cdot H_2O$	676.9±2.6	574.98	567.54	5.97
$Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O$	3002.6±4.5	2667.74	2640.46	269.86
$Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O$	1905.5±4.4	2115.32	2097.96	70.48
$Mn(NTO)_2 \cdot 8H_2O$	2759.7±4.7	2595.54	2568.26	279.66
$Co(NTO)_2 \cdot 8H_2O$	2594.7±4.5	2752.94	2725.66	211.06
$Cu(NTO)_2 \cdot 2H_2O$	712.1±5.4	2533.66	2521.26	438.84
$Zn(NTO)_2 \cdot H_2O$	628.8±5.7	2420.88	2410.96	381.07
$Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	2755.2±6.7	4395.08	4370.28	340.32
$La(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	3031.8±6.6	4120.36	4093.08	145.59
$Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	3031±6.6	4168.86	4141.58	169.09
$Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	3020.9±6.5	4211.66	4184.38	192.89
$Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O$	3304.9±6.7	4288.44	4258.68	208.66
$Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	3025.6±6.7	4304.36	4277.08	238.59
$Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	2936.8±6.6	4352.06	4324.78	271.99
$Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	3020.1±6.4	4370.06	4324.78	278.99
$Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	2437.0±6.5	4302.00	4289.68	283.95
$Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	2452.2±6.5	4326.80	4314.48	293.75
$Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	2708.6±6.6	4516.38	4491.58	389.62

6.7　燃烧能($\Delta_c U$)的测定及标准摩尔燃烧焓($\Delta_c H_m^\ominus$)和标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\ominus$)的计算

6.7.1　马尿酸(HA)及乙酰苯胺(AA)燃烧能的测定[54(a)]

马尿酸由实验室制备，用水重结晶三次，然后在真空中用 P_2O_5 干燥。其燃烧产物的气体分析表明，CO_2 的实测值与计算值之比为(1.0001±0.0002)。测定的燃烧能与推荐值一致。该样品未使用干燥剂储存，为了检验其吸潮性，样品在真空中100℃下经 P_2O_5 干燥4h，分别测定干燥前后的燃烧能。

乙酰苯胺是微量分析的标准试剂，它由区域熔融和重结晶提纯。DSC分析表

明,样品中未检出杂质。估计样品纯度大于 99.95% 。

实验用精密转动弹热量计,量热容器和其外筒由铜制成,横切面为圆形,可用盖子密封。盖子下安装有搅拌筒、弹转动结构、弹架、热敏电阻温度计探头、加热器和石英温度计探头等。弹内表面衬铂金,容积约 320cm^3 ,该弹可倒置于架上。通过盖子,量热容器及外套悬挂于支撑臂上,用重锤平衡,便于升降。用 HP2804A 石英温度计测量量热体系和恒温槽的温度,或二者的温差,数据通过 IEEE488 接口传入微机。仪器操作简便,性能稳定。

该量热仪和量热容器示意图分别见图 6-4 和图 6-5。

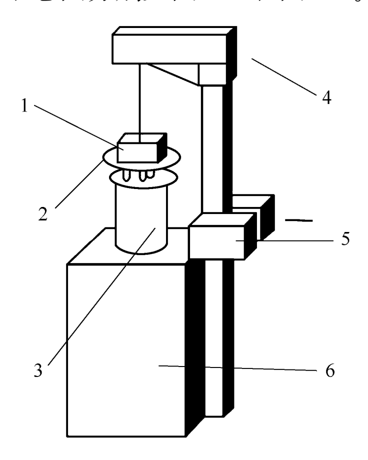


图 6-4　量热仪示意图

1. 马达装置;2. 恒温槽盖;3. 量热容器套;4. 平衡锤悬臂;5. 温度控制器;6. 恒温槽

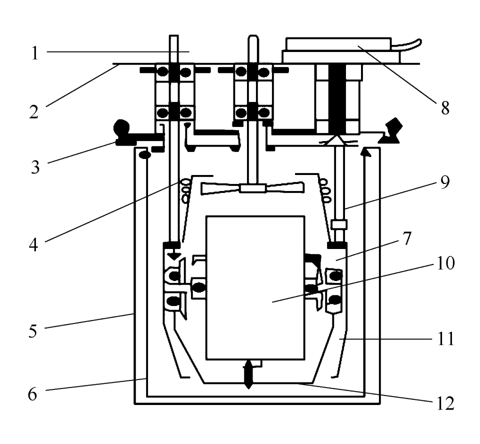


图 6-5　部分量热容器示意图

1. 固定转动氧弹的支架;2. 恒温槽盖;3. 量热容器外套盖;4. 加热器;5. 量热筒外套;6. 量热容器;7. 转动氧弹用的轴;8. 电缆插栓;9. 感温元件;10. 氧弹;11. 量热筒下部;12. 电或装置

该仪器可在等温和绝热两种模式下工作。实验分始期、主期和末期三个阶段，各为 20min。恒温模式实验与参考文献[54(b)]一致。在绝热模式下，用恒温槽的温度跟踪量热体系的温度，调整二者之间的温差以使量热体系始末期温度分别保持恒定。通过仔细地调控，温度漂移可被降到最小。主期由热交换和搅拌等引起的温度漂移可以通过始末期的温度漂移的平均值估计。主期点火后的几分钟，温差的瞬时控制误差可能超过 0.2K，平均偏差约为 −0.05K，根据累积偏差和牛顿冷却常数对绝热温升的修正，通常为 −0.0002K。

样品称准至 0.01mg，修正到真空质量。用聚丙烯线作点火线，其燃烧热已被测定为(46119.0±4.1)$J \cdot g^{-1}$。氧弹中加 1cm^3 水，充气压力到 4MPa。点火能量可以由电容和电压计算。样品燃烧生成的硝酸量通过滴定得到。

用 VB 语言编写的三个程序分别计算绝热温升、热量计的能当量和样品燃烧能。采用 1977 年国际原子量表。$K(CO_2)=0.3369 mol \cdot L^{-1} \cdot MPa^{-1}$，$\Delta_{soln}H_m^{\ominus}(CO_2, g)=-(17280\pm167) J \cdot mol^{-1}$。

为便于比较，将两种模式下测定的能当量结果分别列于表 6-39 和表 6-40，所用苯甲酸为自己升华提纯的未经鉴定的样品。由于量热体系的微小变化，仪器在测定马尿酸和乙酰苯胺的燃烧能前分别用 NBS39i 苯甲酸校正。恒温模式下，马尿酸和乙酰苯胺燃烧能的测定结果列于表 6-41。

表 6-39 恒温模式下的测定结果

$m(s)/g$	$m(PPL)/g$	k/s^{-1}	$\mu/(K \cdot s^{-1})$	$\Delta T_c/K$	$\varepsilon/(J \cdot K^{-1})$
0.96641	0.00083	3.353×10^{-5}	2.69×10^{-6}	1.40490	18197.3
0.97600	0.00096	3.365×10^{-5}	3.05×10^{-6}	1.41926	18195.6
1.00361	0.00086	3.430×10^{-5}	2.78×10^{-6}	1.45946	18191.4
0.97733	0.00090	3.346×10^{-5}	2.75×10^{-6}	1.42149	18190.1
0.98433	0.00087	3.324×10^{-5}	3.21×10^{-6}	1.43139	18192.5
平均值		3.346	2.90		18193.4
s.d.m		±0.007	±0.10		±1.3

注：$m(s)$为试样质量；$m(PPL)$为 PPL 的质量；k 为冷却常数；μ 为搅拌热；ΔT_c 为绝热温升；ε 为标准能当量；s.d.m. 为平均值的标准偏差。

表 6-40　绝热模式下的测速结果

m(s)/g	m(PPL)/g	$10^6(dT/dt)_i$ /(K·s^{-1})	$10^6(dT/dt)_f$ /(K·s^{-1})	$\Delta T_{(loss)}$ /K	$\Delta T_{(shift)}$ /K	ΔT_c/K	ε /(J·K^{-1})
0.98277	0.00072	0.015	−0.007	0.00003	−0.00001	1.42734	18210.8
0.98332	0.00080	0.445	0.037	0.00023	0.00004	1.42879	18204.5
0.97397	0.00085	0.028	0.098	−0.00066	−0.00012	1.41535	18204.7
0.97479	0.00083	−0.356	−0.268	−0.00029	−0.00032	1.41740	18212.1
0.95426	0.00068	0.025	−0.035	0.00049	−0.00004	1.38605	18208.4
平均值							18208.1
s.d.m							±1.5

注：m(s)为试样质量；m(PPL)为 PPL 的质量；$(dT/dt)_i$为始期温漂；$(dT/dt)_f$为末期温漂；$\Delta T_{(loss)}$为热损失校正；$\Delta T_{(shift)}$为温漂校正；ΔT_c 为绝热温升；ε为标准能当量。

表 6-41　BA,HA 和 AA 的燃烧能

	ε(BA 39i) /(J·g^{-1})	[$\Delta_c\mu^0$/M(AA)] /(J·g^{-1})	[$\Delta_c\mu^0$/M(HA)] /(经 P_2O_5 干燥)/(J·g^{-1})	[$\Delta_c\mu^0$/M(HA)] /(干燥前)/(J·g^{-1})
	18193.9	31252.7	23541.5	23537.4
	18201.4	31248.0	23541.5	23538.7
	18198.0	31240.8	23542.8	23536.6
	18198.0	31247.1	23547.0	23534.6
	18199.5	31240.2	23540.7	
			23542.8	
平均值	18198.2	31245.8	23542.7	23536.8
s.d.m	±1.2	±2.4	±0.9	±0.8

注：ε为标准能当量；$\Delta_c\mu^0$/M 为燃烧比能。

实验结果表明，仪器精密度高，两种模式下的能当量略有差别，进一步研究表明，标定能当量和测定燃烧焓采用同一种模式可以获得样品准确的燃烧能值。马尿酸的测定结果密度更好，表明其有好的燃烧性。干燥后的马尿酸燃烧能为 −(23542.7±4.5)J·g^{-1}，与以前的结果 −(23541.8±5.1)J·g^{-1} 及推荐值 −(23544.2±3.8)J·g^{-1}一致．而未经干燥的马尿酸的燃烧能低 5.9J·g^{-1}，证实其有吸湿性，但容易干燥。乙酰苯胺的燃烧能为 −(31245.8±7.5)J·g^{-1}，稍高于推荐值 −(31234.0±5.0)J·g^{-1}，即便如此，二者在误差范围内一致。

6.7.2　燃烧能标准物质的 $\Delta U^\ominus$(298.15K)值[9]

18 种燃烧能标准物质的 $\Delta U^\ominus$(298.15K)值如表 6-42 所示。

表 6-42　燃烧能标准物质的 $\Delta_c U^{\ominus}$(298.15K)值

序号	标样名	分子式	M /(g·mol^{-1})	热量计类型	$\Delta_c U^{\ominus}$(298.15K) /(J·g^{-1})	反应式
	固体在氧气中的燃烧					
1	苯甲酸	$C_7H_6O_2$	122.1234	静止(转动)氧弹热量计	−(26434±1)	$C_7H_6O_2(Cr)+7.5O_2(g)=7CO_2(g)+3H_2O(t)$
2	琥珀酸	$C_4H_6O_4$	118.0892	静止(转动)氧弹热量计	−(12638±1.6)	$C_4H_6O_4(cr)+3.5O_2(g)=4CO_2(g)+3H_2O(l)$
3	马尿酸	$C_9H_9O_3N$	179.1754	静止(转动)氧弹热量计	−(23544.2±3.8)	$C_9H_9O_3N(cr)+9.75O_2(g)=9CO_2(g)+4.5H_2O(l)+0.5N_2(g)$
4	乙酰替苯胺	C_8H_9ON	135.1656	静止(转动)氧弹热量计	−(31234±5.0)	$C_8H_9ON(cr)+9.75O_2(g)=8CO_2(g)+4.5H_2O(l)+0.5N_2(g)$
5	菸酸	$C_6H_5O_2N$	123.1112	静止(转动)氧弹热量计	−(22186.3±3.0)	$C_6H_5O_2N(cr)+7.25O_2(g)=6CO_2(g)+2.5H_2O(l)+0.5N_2(g)$
6	1,2,4-三唑	$C_2H_3N_3$	69.0660	转动氧弹热量计	−(19204.2±4.1)	$C_2H_3N_3(cr)+2.75O_2(g)=2CO_2(g)+1.5H_2O(l)+1.5N_2(g)$
7	尿素	CH_4ON_2	60.0556	转动氧弹热量计	−(10539±5)	$CH_4ON_2(cr)+1.5O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(l)+N_2(g)$
8	噻嗯	$C_{12}H_8S_2$	216.3275	转动氧弹热量计	−(33468±4)	$C_{12}H_8S_2(cr)+17O_2(g)+228H_2O(l)=12CO_2(g)+2[H_2SO_4(115H_2O)](l)$
9	4-氟苯甲酸	$C_7H_5O_2F$	140.1139	转动氧弹热量计	−(21860±4)	$C_7H_5O_2F(cr)+7O_2(g)+18H_2O(l)=7CO_2(g)+HF(20H_2O)(l)$
10	五氟苯甲酸	$C_7HO_2F_5$	212.0758	转动氧弹热量计	−(12060.4±4.8)	$C_7HO_2F_5(cr)+5O_2(g)+102H_2O(l)=7CO_2(g)+5[HF(20H_2O)](l)$

续表

序号	标样名	分子式	M /(g·mol^{-1})	热量计类型	$\Delta_c U^{\ominus}$(298.15K) /(J·g^{-1})	反应式
11	4-氯苯甲酸	$C_7H_5O_2Cl$	156.5682	转动氧弹热量计	−(19566.4±1.5)	$C_7H_5O_2Cl(cr)+7O_2(g)+598H_2O(l)$ ═══ $7CO_2(g)+HCl(600H_2O)(l)$
12	溴苯甲酸	$C_7H_5O_2Br$	201.0195	转动氧弹热量计	−(15367.0±4.2) [Br_2(l)作为燃烧产物]	$C_7H_5O_2Br(cr)+7.25O_2(g)$ ═══ $7CO_2(g)+2.5H_2O(l)+0.5Br_2(l)$
					−(15261.0±4.2)[HBr ($600H_2O$)(l)作为燃烧产物]	$C_7H_5O_2Br(cr)+7O_2(g)+598H_2O(l)$ ═══ $7CO_2(g)+2.5H_2O(l)+0.5Br_2(l)$
13	碘苯甲酸	$C_7H_5O_2I$	248.0200	静止(转动)氧弹热量计	−(12771.3±2.4)	$C_7H_5O_2I(cr)+7.25O_2(g)$ ═══ $7CO_2(g)+2.5H_2O(l)+0.5I_2(l)$
14	三苯次膦酸	$C_{18}H_{15}OP$	278.2903	静止(转动)氧弹热量计(黄金坩埚)	−(35789.3±4.5)	$C_{18}H_{15}OP(cr)+22.5O_2(g)$ ═══ $18CO_2(g)+H_3PO_4(6H_2O)(l)$
	液体在氧气中的燃烧					
15	2,2,4—三甲基戊烷	C_8H_{18}	114.2309	静止(转动)氧弹热量计	−(47712±12)	$C_8H_{18}(cr)+12.5O_2(g)$ ═══ $8CO_2(g)+9H_2O(l)$
16	α,α,α-三氟甲苯	$C_7H_5F_3$	146.1119	转动氧弹热量计	−(23052.4±2.6)	$C_7H_5F_3(cr)+7.5O_2(g)+59H_2O(l)$ ═══ $7CO_2(g)+3[HF(20H_2O)](l)$
	固体在氟气中的燃烧					
17	硫(正交晶)	S	32.066	氟弹燃烧热量计	−(37946.1±6.2)	S(α,正交晶)$+3F_2(g)$ ═══ $SF_6(g)$
18	钨	W	183.84	氟弹燃烧热量计	−(9336.5±3.8)	$W(s)+3F_2(g)$ ═══ $WF_6(g)$

6.7.3　由 $\Delta_c U$ 计算 $\Delta_c H_m^\ominus$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus$

例 1[55,56]　由 $\Delta_c U(C_{60}, s, 298.15K)$计算 $\Delta_c H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K)$和 $\Delta_f H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K)$。

在(25.00±0.001)℃和 4MPa 氧压下,由微型氧弹热量计测得改性双基推进剂用燃烧催化剂 C_{60} 的恒容燃烧能 $\Delta_c U(C_{60}, s, 298.15K) = -(25947 \pm 20)kJ \cdot mol^{-1}$,由文献知

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

由 C_{60} 的理想燃烧反应

$$C_{60}(s) + 60O_2(g) \longrightarrow 60CO_2(g)$$

和热力学关系式

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K) = \Delta_c U(C_{60}, s, 298.15K) + \Delta nRT$$

知

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) = 60 - 60 = 0$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K) = -(25947 \pm 20)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K) &= 60\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) - \Delta_c H_m^\ominus(C_{60}, s, 298.15K)\\ &= 60 \times [-(393.51 \pm 0.13)] - [-(25947 \pm 20)]\\ &= (2336 \pm 20)kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

例 2[55,56]　由 $\Delta_c U(C_{70}, s, 298.15K)$计算 $\Delta_c H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K)$和 $\Delta_f H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K)$。

同理,在(25.00±0.001)℃和 4MPa 氧压下,由微型氧弹热量计测得改性双基推进剂用燃烧催化剂 C_{70} 的恒容燃烧能 $\Delta_c U(C_{70}, s, 298.15K) = -(29953 \pm 22)kJ \cdot mol^{-1}$,由文献知

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

由 C_{70} 的理想燃烧反应

$$C_{70}(s) + 70O_2(g) \longrightarrow 70CO_2(g)$$

和热力学关系式

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K) = \Delta_c U(C_{70}, s, 298.15K) + \Delta nRT$$

知

$$\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物}) = 70 - 70 = 0$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K) = \Delta_c U(C_{70}, s, 298.15K) = -(29953 \pm 22)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K) &= 70\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) - \Delta_c H_m^\ominus(C_{70}, s, 298.15K)\\ &= 70 \times [-(393.51 \pm 0.13)] - [-(29953 \pm 22)]\\ &= (2407 \pm 22)kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

习　　题

6-1　FOX-12 是 N-脒基脲二硝酰胺盐(分子式 $C_2H_7O_5N_7$)的缩写代号,请根据(25.0000±0.0005)℃和 2.5MPa 氧气下测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(FOX-12,s,298.15K)=-(1487.19±0.50)kJ·mol^{-1}和

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算 FOX-12 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(FOX-12,s,298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(FOX-12,s,298.15K)。

6-2　DNTF 是 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(分子式 $C_6N_8O_8$)的缩写代号,请根据(25.0000±0.0005)℃和 2.5MPa 氧气下测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$=-(9733.96±8.59)J·g^{-1}和 $\Delta_f H_m^\ominus$(CO$_2$,g,298.15K)=-(393.51±0.13)kJ·mol^{-1},计算 DNTF 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(DNTF,s,298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(DNTF,s,298.15K)。

6-3　依据 FOX-7(分子式 $C_2H_4N_4O_4$)在 25℃下进行的恒容燃烧反应

$$C_2H_4N_4O_4(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l) + 2N_2(g)$$

和测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(FOX-7,s,298.15K)=-(1261.44±0.68)kJ·mol^{-1}及

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算 FOX-7 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(FOX-7,s,298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(FOX-7,s,298.15K)。

6-4　LLM-105 是化合物($C_4H_4N_6O_5$)的缩写代号,请根据(25.0000±0.0005)℃和 2.5MPa 氧气下测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(LLM-105,s,298.15K)=-(2102.94±0.84)kJ·mol^{-1}和

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算 LLM-105 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(LLM-105,s,298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(LLM-105,s,298.15K)。

6-5　2HDNPPb 是 2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(分子式 $C_{10}H_8N_6O_{12}Pb$,M=611.406g·mol^{-1})的缩写代号,请根据(25.0000±0.0005)℃和 2.5MPa 氧气下测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(2HDNPPb,s,298.15K)=-(7265.08±3.97)kJ·mol^{-1}和相关数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算 2HDNPPb 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(2HDNPPb,s,298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(2HDNPPb,s,298.15K)。

6-6　4HDNPPb 是 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(分子式 $C_{10}H_8N_6O_{12}Pb$,M=611.406g·mol^{-1})的缩写代号,请根据(25.0000±0.0005)℃和 2.5MPa 氧气下测得的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(4HDNPPb,s,298.15K)=-(7385.08±3.14)kJ·mol^{-1}和相关数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算4HDNPPb 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(4HDNPPb，s，298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(4HDNPPb，s，298.15K)。

6-7 请根据(25.0000±0.0005)℃和2.5MPa 氧气下测得 AMP(分子式 $C_6H_9N_3O_2$)的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(AMP，s，298.15K)= −(3340.01±1.54)kJ·mol^{-1}，理想燃烧反应

$$C_6H_9N_3O_2(s) + \frac{29}{4}O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + \frac{9}{2}H_2O(l) + \frac{3}{2}N_2(g)$$

和相关数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算 AMP 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(AMP，s，298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(AMP，s，298.15K)。

6-8 根据(25.0000±0.0005)℃和2.5MPa 氧气下测得5-羟基间苯二甲酸钠[sodium 5-hydroxyisophithalic acid monohydrate，SHPAM，M($C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O$)=244.1088g·mol^{-1}]的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(SHPAM，s，298.15K)= −(13382.14±5.28)kJ·mol^{-1}，理想燃烧反应

$$C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O(s) + \frac{15}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 3H_2O(l) + Na_2O_2(s)$$

和相关数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Na_2O_2, s, 298.15K) = -(510.87 \pm 0.014)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Na^+, aq, \infty) = -240.12kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_{diss} H_m^\ominus(SHPAM) = -(36.055 \pm 0.154)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算：(1)SHPAM 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(SHPAM，s，298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(SHPAM，s，298.15K)；

(2)SHPAM 溶解在水中形成的阴离子 $C_8H_4O_5^{2-}$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$($C_8H_4O_5^{2-}$，aq，∞)。

6-9 根据(25.0000±0.0005)℃和2.5MPa 氧气下测得5-氨基间苯二甲酸钠一水合物[SAPAM，M($C_8H_5O_4NNa_2 \cdot H_2O$)=243.1245g·mol^{-1}]的恒容燃烧能 $\Delta_c U$(SAPAM，s，298.15K)= −(10339.15±4.15)kJ·mol^{-1}，理想燃烧反应

$$C_8H_5O_4NNa_2 \cdot H_2O(s) + \frac{33}{4}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + \frac{7}{2}H_2O(l) + Na_2O_2(s) + \frac{1}{2}N_2(g)$$

和相关数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(CO_2, g, 298.15K) = -(393.51 \pm 0.13)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.042)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Na_2O_2, s, 298.15K) = -(510.87 \pm 0.014)kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Na^+, aq, \infty) = -240.12kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_{diss} H_m^\ominus(SHPAM) = -(44.552 \pm 0.164)kJ \cdot mol^{-1}$$

计算：(1)SAPAM 的标准燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$(SAPAM，s，298.15K)和标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$(SAPAM，s，298.15K)；

(2) SAPAM 溶解在水中形成的阴离子 $C_8H_5O_4N^{2-}$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$($C_8H_5O_4N^{2-}$，aq，∞)。

6-10　已知不同温度下 1，2，4-三唑硝酸盐在水和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中的溶解过程热效应数据

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol·kg^{-1})	Q/J 实测值	Q/J 计算值	$\Delta_{diss}H$ /(kJ·mol^{-1})
水	298.15	5.83	2.92	−2.4938	−2.5271	42.75
		7.58	3.79	−3.2691	−3.2610	43.15
		9.55	4.73	−4.1064	−4.0906	43.02
		11.21	5.61	−4.8732	−4.7927	43.46
		12.12	6.06	−5.2048	−5.1756	42.94
	303.15	5.62	2.81	−2.4808	−2.5003	43.14
		6.98	3.49	−3.0261	−3.0850	42.35
		9.35	4.68	−4.2513	−4.1039	44.47
		11.13	5.56	−4.8732	−4.8691	42.78
		12.36	6.18	−5.3248	−5.3979	43.08
	308.15	5.86	2.93	−2.5184	−2.52467	42.98
		7.98	3.99	−3.4261	−3.44581	42.93
		9.32	4.66	−4.1013	−4.02804	44.00
		11.65	5.82	−4.8632	−5.04043	41.74
		12.09	6.04	−5.3638	−5.23161	44.36
	313.15	5.32	2.66	−2.3031	−2.29796	43.29
		6.84	3.42	−2.9011	−2.95992	42.41
		9.62	4.81	−4.3003	−4.17061	44.70
		11.38	5.69	−4.8632	−4.93709	42.73
		12.52	6.26	−5.4294	−5.43356	43.36
NMP	298.15	4.85	2.35	−0.4982	−0.4945	10.28
		6.21	3.02	−0.6375	−0.6397	10.26
		8.79	4.27	−0.9661	−0.9688	10.99
		10.20	4.93	−1.1405	−1.1431	11.23
		12.00	5.81	−1.3791	−1.3754	11.52

续表

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol · kg^{-1})	Q/J		$\Delta_{diss}H$ /(kJ · mol^{-1})
				实测值	计算值	
	303.15	5.08	2.46	−0.4975	−0.4916	9.80
		7.12	3.46	−0.7553	−0.7715	10.61
		9.09	4.41	−1.0570	−1.0410	11.63
		9.62	4.67	−1.1118	−1.1136	11.56
		11.70	5.70	−1.4011	−1.4038	11.93
	308.15	6.21	3.02	−0.6591	−0.6620	10.61
		7.80	3.79	−0.8463	−0.8511	10.84
		9.24	4.49	−1.0495	−1.0403	11.36
		10.78	5.22	−1.2480	−1.2393	11.60
		12.04	5.85	−1.3984	−1.4086	11.61
	313.15	5.30	2.57	−0.6001	−0.6090	11.32
		6.74	3.27	−0.7624	−0.7662	11.31
		8.71	4.23	−0.9971	−0.9814	11.45
		10.83	5.26	−1.2305	−1.2131	11.36
		12.42	6.03	−1.3668	−1.3869	11.00

试计算不同温度下该溶解过程的热化学方程、摩尔溶解焓（$\Delta_{liss}H_m$）和微分溶解焓（$\Delta_{lif}H_m$）。

6-11　已知不同温度下 1,2,3-三唑硝酸盐在水中的溶解过程热效应数据

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol · kg^{-1})	Q/J		$\Delta_{diss}H$ /(kJ · mol^{-1})
				实测值	计算值	
水	298.15	5.61	2.80	−1.8680	−1.8680	33.32
		6.59	3.30	−2.1460	−2.1460	32.56
		7.27	3.64	−2.5286	−2.5286	34.77
		8.41	4.20	−2.8467	−2.8467	33.85
		8.64	4.32	−2.9758	−2.9758	34.46
	303.15	5.32	2.66	−1.8332	−1.8271	34.46
		6.16	3.08	−2.1397	−2.1370	34.74
		7.64	3.82	−2.6611	−2.6832	34.83
		8.11	4.06	−2.8512	−2.8566	35.16
		8.69	4.34	−3.0901	−3.0706	35.56

续表

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol·kg^{-1})	Q/J		$\Delta_{diss}H$
				实测值	计算值	/(kJ·mol^{-1})
	308.15	5.89	2.94	−2.1171	−2.0980	35.94
		6.16	3.08	−2.1574	−2.1977	35.02
		7.64	3.82	−2.8212	−2.7444	36.93
		8.11	4.06	−2.8648	−2.9180	35.32
		8.92	4.46	−3.2162	−3.2172	36.06
	313.15	5.05	2.52	−1.7561	−1.7877	34.77
		6.83	3.42	−2.4542	−2.4452	35.93
		7.31	3.66	−2.6437	−2.6225	36.16
		8.11	4.06	−2.9214	−2.9180	36.02
		8.38	4.19	−3.0147	−3.0178	35.97

试计算不同温度下该溶解过程的热化学方程、摩尔溶解焓($\Delta_{diss}H_m$)和微分溶解焓($\Delta_{dif}H_m$)。

6-12　已知不同温度下 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐在 NMP 中的溶解过程热效应数据

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol·kg^{-1})	Q/J		$\Delta_{diss}H$
				实测值	计算值	/(kJ·mol^{-1})
NMP	298.15	4.20	2.04	0.7317	0.7288	−17.40
		5.15	2.50	0.8605	0.8712	−16.69
		5.75	2.79	0.9796	0.9593	−17.06
		7.73	3.75	1.2820	1.2575	−16.58
		9.49	4.61	1.5349	1.5219	−16.16
	303.15	3.03	1.47	0.5096	0.5085	−16.82
		4.93	2.39	0.8081	0.8085	−16.40
		5.65	2.74	0.9248	0.9228	−16.36
		6.74	3.27	1.0828	1.0942	−16.07
		7.46	3.62	1.2169	1.2085	−16.31
	308.15	2.58	1.25	0.4192	0.4098	−16.26
		3.71	1.80	0.5789	0.5884	−15.61
		4.61	2.24	0.7294	0.7313	−15.82
		5.43	2.63	0.8555	0.8599	−15.77
		7.05	3.42	1.1018	1.0957	−15.62

续表

溶剂	T/K	$10^5 a$/mol	$10^2 b$/(mol · kg^{-1})	Q/J		$\Delta_{diss} H$ /(kJ · mol^{-1})
				实测值	计算值	
	313.15	2.80	1.36	0.4146	0.4191	−14.79
		4.02	1.95	0.6036	0.5978	−15.00
		4.39	2.13	0.6534	0.6507	−14.90
		6.65	3.23	0.9734	0.9816	−14.64
		7.51	3.64	1.1117	1.1073	−14.81

试计算不同温度下该溶解过程的热化学方程、摩尔溶解焓（$\Delta_{diss} H_m$）和微分溶解焓（$\Delta_{dif} H_m$）。

6-13　由不同温度下 MgB_2 与水的反应焓数据

T/K	$-\Delta_r H_m$/(kJ · mol^{-1})
323.15	313.55
328.15	317.85
333.15	322.09
338.15	329.27

及文献数据

单质或化合物	c_p/(J · mol^{-1} · K^{-1})	$\Delta_f H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
$H_2O(l)$	75.30	−285.84
B(s)	11.97	0
$B_2H_6(g)$	56.4	31.4
$Mg(OH)_2(s)$	77.03	−924.66

试忽略温度对单质和化合物摩尔热容的变化的影响，计算 MgB_2 的标准摩尔生成焓（$\Delta H_m^\ominus$）。

6-14　根据 MgB_2 与水反应的微热检测数据

T/K	m/g	m_{water}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ · s^{-1})	$(H/H_0)_i$	ΔH_r/(kJ · mol^{-1})
323.15	0.0237	2.0010	300	2.5979	0.0349	−313.5
			600	2.6089	0.1117	
			900	2.5500	0.1837	
			1200	2.8444	0.261	
			1500	2.8764	0.3428	
			1800	2.6442	0.4219	

续表

T/K	m/g	m_{water}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_0)_i$	ΔH_r/(kJ·mol^{-1})
			2100	2.2974	0.4921	
			2400	1.9486	0.5524	
			2700	1.6397	0.6035	
			3000	1.3934	0.6465	
			3300	1.1892	0.6833	
			3600	1.0295	0.7148	
			3900	0.8948	0.7421	
			4200	0.7824	0.7659	
			4500	0.6912	0.7868	
			4800	0.6111	0.8054	
328.15	0.0248	2.0008	300	1.3733	0.7485	−317.8
			600	1.1056	0.7834	
			900	0.9304	0.8121	
			1200	0.7702	0.8360	
			1500	0.6424	0.8559	
			1800	0.5498	0.8727	
			2100	0.472	0.8872	
			2400	0.4106	0.8996	
			2700	0.3597	0.910	
			3000	0.3181	0.9201	
			3300	0.2815	0.9285	
			3600	0.2528	0.9360	
			3900	0.2275	0.942	
			4200	0.2050	0.9489	
			4500	0.1869	0.9544	
			4800	0.1716	0.9595	
333.15	0.0348	2.0011	300	5.8786	0.0333	−322.1
			600	8.2060	0.1682	
			900	9.0554	0.3347	
			1200	7.3002	0.4903	
			1500	5.2226	0.6072	
			1800	3.6957	0.6901	

续表

T/K	m/g	m_{water}/g	t/s	$-(dH/dt)_i$/(mJ·s^{-1})	$(H/H_0)_i$	ΔH_r/(kJ·mol^{-1})
			2100	2.6709	0.7492	
			2400	1.9952	0.7925	
			2700	1.5389	0.8253	
			3000	1.2169	0.8510	
			3300	0.9788	0.8715	
			3600	0.8043	0.8881	
			3900	0.6734	0.9019	
			4200	0.5703	0.9136	
			4500	0.4889	0.9235	
			4800	0.4260	0.9320	
338.15	0.0219	2.0006	300	9.0078	0.3364	−329.27
			600	6.7631	0.5705	
			900	4.2677	0.7286	
			1200	2.6545	0.8267	
			1500	1.7327	0.8893	
			1800	1.1941	0.9312	
			2100	0.8504	0.9604	

计算:(1)不同温度下该反应的反应级数(n)、速率常数(k)和动力学参数(E 和 A);

(2)反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$。

6-15 根据(298.15±0.005)K 时 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$(M=Ba,n=1,m=3;M=Li,n=1,m=2;M=Ca,n=2,m=4;M=Na,n=m=1;M=Co,Mg,n=2,m=8;M=Ce,Pr,Gd,n=3,m=7;M=Tb,Dy,n=3,m=5;M=Y,Yb,n=3,m=6;NTO=3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮)在水中不同浓度(b)的溶解焓数据

序号	b/(mol·kg^{-1})	a/mol	Q/J	$\Delta_{diss}H$/(kJ·mol^{-1})		$\Delta_{diss}H_{partial}$	$\Delta_{diss}H_{apparent}$
				实测值	计算值	/(kJ·mol^{-1})	/(kJ·mol^{-1})
1	$BaNTO \cdot 3H_2O$						
	0.00069760	0.011791	514.68	43.65	43.51	−1.79	−2.26
	0.00082991	0.014670	638.58	43.53	43.43	−1.87	−2.30
	0.00085290	0.014312	618.41	43.21	43.42	−1.88	−2.31
	0.0011710	0.020717	894.97	43.20	43.30	−2.00	−2.29
	0.0012910	0.022786	980.02	43.01	43.28	−2.02	−2.26

续表

序号	$b/(mol \cdot kg^{-1})$	a/mol	Q/J	$\Delta_{diss}H/(kJ \cdot mol^{-1})$		$\Delta_{diss}H_{partial}$ $/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta_{diss}H_{apparent}$ $/(kJ \cdot mol^{-1})$
				实测值	计算值		
	0.0015290	0.027088	1175.37	43.39	43.24	−2.05	−2.17
	0.0019140	0.033709	1446.47	42.91	43.24	−2.05	−1.94
	0.0019370	0.034234	1472.42	43.01	43.25	−2.05	−1.92
	0.0017490	0.034372	1512.38	44.00	43.24	−2.06	−2.05
				平均值43.32±0.39			
2	$LiNTO \cdot 2H_2O$						
	0.0020510	0.014729	324.04	22.00	22.01	0.22	0.32
	0.0021420	0.015345	337.60	22.00	22.02	0.22	0.33
	0.0033861	0.027848	615.17	22.09	22.07	0.28	0.41
	0.0052609	0.038340	850.00	22.17	22.14	0.34	0.50
	0.0056643	0.040060	893.75	22.31	22.15	0.35	0.52
	0.0060223	0.042519	942.23	22.16	22.16	0.36	0.54
	0.0072850	0.050802	1118.66	22.02	22.20	0.40	0.59
	0.0082968	0.058126	1285.75	22.12	22.22	0.42	0.63
	0.0082317	0.058364	1295.69	22.20	22.22	0.42	0.62
	0.0083117	0.058300	1300.10	22.30	22.22	0.42	0.63
	0.0089505	0.064066	1426.12	22.26	22.24	0.44	0.65
	0.0090555	0.075761	1677.36	22.14	22.24	0.44	0.65
	0.0090452	0.063764	1415.57	22.20	22.24	0.44	0.65
	0.0097706	0.069548	1547.44	22.25	22.26	0.46	0.68
	0.0097912	0.069484	1575.89	22.68	22.26	0.46	0.68
	0.0097517	0.069472	1529.78	22.02	22.26	0.46	0.67
				平均值22.16±0.08			
3	$Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O$						
	0.0019460	0.016423	513.05	31.24	31.04	−0.49	−0.69
	0.0028680	0.025500	787.94	30.90	30.96	−0.57	−0.79
	0.0033960	0.028643	883.36	30.84	30.92	−0.61	−0.83
	0.0045269	0.045736	1412.77	30.89	30.85	−0.67	−0.91
	0.0061218	0.051615	1565.48	30.33	30.78	−0.75	−0.98
	0.0068953	0.058161	1777.41	30.56	30.75	−0.77	−1.00
	0.0075473	0.063568	1975.06	31.07	30.73	−0.79	−1.02

续表

序号	$b/(mol\cdot kg^{-1})$	a/mol	Q/J	$\Delta_{diss}H/(kJ\cdot mol^{-1})$		$\Delta_{diss}H_{partial}$	$\Delta_{diss}H_{apparent}$
				实测值	计算值	$/(kJ\cdot mol^{-1})$	$/(kJ\cdot mol^{-1})$
	0.0086630	0.073080	2266.94	31.02	30.70	−0.82	−1.04
	0.0097244	0.081989	2494.93	30.43	30.68	−0.85	−1.06
	0.01132	0.095495	2929.80	30.68	30.65	−0.88	−1.06
	0.01261	0.10633	3267.45	30.73	30.63	−0.90	−1.06
	0.014520	0.12248	3734.42	30.49	30.61	−0.92	−1.05
	0.016369	0.13802	4237.29	30.70	30.59	−0.93	−1.03
	0.017721	0.14931	4613.80	30.90	30.59	−0.94	−1.01
	0.021237	0.17903	5424.51	30.30	30.58	−0.95	−0.94
				平均值 30.74±0.21			
4	$Gd(NTO)_3\cdot 7H_2O$						
	0.00040900	0.0038174	191.63	50.20	50.17	0.22	0.27
	0.00093360	0.0087099	437.32	50.21	50.19	0.24	0.22
	0.0010420	0.0097253	487.34	50.11	50.19	0.24	0.20
	0.0010760	0.010047	501.77	49.94	50.18	0.24	0.19
	0.0013140	0.012315	619.84	50.33	50.17	0.23	0.14
	0.0013890	0.012973	651.12	50.19	50.17	0.22	0.12
	0.0011860	0.014068	707.46	50.29	50.18	0.23	0.17
	0.0020160	0.019727	988.69	50.12	50.11	0.16	−0.07
	0.0023030	0.021532	1077.26	50.03	50.07	0.13	−0.16
				平均值 50.19±0.13			
5	$NaNTO\cdot H_2O$						
	0.0046950	0.042218	1278.78	30.29	30.34	0.46	0.58
	0.0053160	0.047804	1453.71	30.41	30.36	0.47	0.58
	0.0078890	0.070941	2174.35	30.65	30.39	0.51	0.58
	0.0088560	0.079579	2409.65	30.28	30.40	0.51	0.56
	0.0089840	0.080779	2429.82	30.08	30.40	0.52	0.56
	0.010480	0.094226	2885.20	30.62	30.41	0.52	0.53
	0.013100	0.11895	3613.73	30.38	30.40	0.52	0.47
				平均值 30.39±0.28			

续表

序号	$b/(\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$	a/mol	Q/J	$\Delta_{\mathrm{diss}}H/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$		$\Delta_{\mathrm{diss}}H_{\mathrm{partial}}$ $/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$	$\Delta_{\mathrm{diss}}H_{\mathrm{apparent}}$ $/(\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}})$
				实测值	计算值		
6	$Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$						
	0.00081400	0.0073154	297.00	40.60	40.84	−0.12	−0.07
	0.0010880	0.0097793	402.22	41.13	40.86	−0.10	−0.01
	0.0012400	0.011149	457.56	41.04	40.87	−0.09	0.03
	0.0014640	0.013162	536.99	40.80	40.89	−0.06	0.09
	0.0016120	0.014493	595.95	41.12	40.91	−0.05	0.14
	0.0017110	0.015390	625.29	40.63	40.92	−0.04	0.17
	0.0018640	0.016758	688.25	41.07	40.94	−0.02	0.21
	0.0021880	0.023293	948.48	40.72	40.98	0.02	0.32
	0.0031500	0.028328	1167.68	41.22	41.12	0.17	0.66
			平均值 40.93±0.24				
7	$Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$						
	0.0019120	0.017191	632.82	36.81	37.29	−3.12	−3.69
	0.0021040	0.018916	715.96	37.85	37.24	−3.17	−3.67
	0.0024310	0.021858	810.06	37.06	37.18	−3.23	−3.60
	0.0031060	0.027926	1036.91	37.13	37.13	−3.28	−3.33
	0.0033590	0.030204	1127.21	37.32	37.13	−3.28	−3.20
	0.0039180	0.035218	1303.05	37.00	37.16	−3.25	−2.86
	0.0042090	0.037847	1413.19	37.34	37.20	−3.21	−2.66
	0.0049080	0.044137	1627.76	36.88	37.31	−3.10	−2.12
	0.0051730	0.046513	1745.18	37.52	37.37	−3.04	−1.90
	0.0062490	0.056189	2121.70	37.76	37.65	−2.76	−0.93
			平均值 37.27±0.36				
8	$Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$						
	0.0023720	0.021328	717.69	33.65	33.79	3.36	4.06
	0.0030360	0.027297	931.64	34.13	33.94	3.51	4.01
	0.0043460	0.039078	1321.24	33.81	34.04	3.61	3.62
	0.0046140	0.041489	1426.37	34.38	34.03	3.61	3.50
	0.0056200	0.050530	1719.53	34.03	33.97	3.55	2.99
	0.0060920	0.054758	1861.76	34.00	33.92	3.49	2.71
	0.0061560	0.055357	1852.24	33.46	33.91	3.48	2.67
	0.0078940	0.070985	2395.03	33.74	33.61	3.18	1.50
			平均值 33.89±0.38				

续表

序号	$b/(mol\cdot kg^{-1})$	a/mol	Q/J	$\Delta_{diss}H/(kJ\cdot mol^{-1})$		$\Delta_{diss}H_{partial}$ $/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta_{diss}H_{apparent}$ $/(kJ\cdot mol^{-1})$
				实测值	计算值		
9	$Yb(NTO)_3\cdot 6H_2O$						
	0.0012240	0.011006	398.51	36.21	36.30	2.13	2.54
	0.0014810	0.013317	487.15	36.58	36.37	2.19	2.50
	0.0021850	0.019647	711.22	36.20	36.43	2.25	2.22
	0.0028800	0.025902	937.38	36.19	36.37	2.19	1.75
	0.0028940	0.026021	952.12	36.59	36.37	2.19	1.74
	0.0029700	0.026710	974.36	36.48	36.36	2.18	1.68
	0.0039240	0.035284	1273.03	36.08	36.14	1.96	0.85
	0.0039340	0.035373	1278.75	36.15	36.13	1.96	0.84
				平均值 36.31±0.25			
10	$Dy(NTO)_3\cdot 5H_2O$						
	0.0016250	0.014349	597.34	41.63	41.48	−1.28	−1.50
	0.0020130	0.018100	746.44	41.24	41.45	−1.32	−1.45
	0.0022940	0.020632	850.25	41.21	41.43	−1.33	−1.40
	0.0023720	0.021328	881.04	41.31	41.43	−1.33	−1.38
	0.0025300	0.022773	949.88	41.71	41.43	−1.33	−1.34
	0.0025780	0.023180	963.35	41.56	41.43	−1.33	−1.33
	0.0034070	0.030636	1274.13	41.59	41.46	−1.30	−1.06
	0.0039440	0.035468	1465.20	41.31	41.51	−1.26	−0.85
	0.0043580	0.039185	1630.89	41.62	41.56	−1.21	−0.67
				平均值 41.46±0.22			
11	$Tb(NTO)_3\cdot 5H_2O$						
	0.0015990	0.014383	606.52	42.17	42.08	0.38	0.52
	0.0018130	0.016300	683.64	41.94	42.10	0.40	0.54
	0.0021410	0.019256	815.47	42.35	42.12	0.42	0.56
	0.0022310	0.020062	845.01	42.12	42.13	0.43	0.57
	0.0022410	0.020152	845.16	41.94	42.13	0.43	0.57
	0.0023320	0.020969	882.79	42.10	42.13	0.43	0.58
	0.0026570	0.023893	1005.64	42.09	42.15	0.45	0.59
	0.0027750	0.024955	1055.36	42.29	42.16	0.46	0.60
	0.0042240	0.037985	1602.95	42.20	42.21	0.52	0.64
				平均值 42.14±0.17			

续表

序号	$b/(\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	a/mol	Q/J	$\Delta_{\text{diss}}H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{partial}}$ $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{apparent}}$ $/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
				实测值	计算值		
12	$Co(NTO)_2\cdot 8H_2O$						
	0.0011660	0.010484	643.91	61.42	61.33	−0.18	−0.20
	0.0013430	0.012077	737.81	61.09	61.33	−0.18	−0.19
	0.0013940	0.012533	769.39	61.39	61.33	−0.18	−0.18
	0.0016860	0.015156	929.85	61.35	61.33	−0.18	−0.16
	0.0019730	0.017737	1090.45	61.48	61.33	−0.18	−0.13
	0.0022620	0.020339	1242.90	61.11	61.34	−0.17	−0.10
	0.0022730	0.020443	1259.27	61.60	61.34	−0.17	−0.10
	0.0028940	0.026020	1584.86	60.91	61.37	−0.15	−0.02
	0.0030540	0.027451	1694.26	61.72	61.37	−0.14	0.00
				平均值 61.34±0.26			
13	$Mg(NTO)_2\cdot 8H_2O$						
	0.00043800	0.0039384	238.00	60.43	60.25	2.25	2.86
	0.00050300	0.0045245	272.87	60.31	60.33	2.34	2.90
	0.00062600	0.0056263	337.63	60.01	60.45	2.45	2.93
	0.00083000	0.0075720	459.32	60.66	60.56	2.56	2.85
	0.00090000	0.0080878	492.63	60.91	60.58	2.58	2.80
	0.0010010	0.0089317	541.35	60.61	60.59	2.60	2.70
	0.0011410	0.010256	618.96	60.35	60.60	2.60	2.54
	0.0014360	0.012917	784.19	60.71	60.54	2.55	2.10
	0.0016010	0.014394	869.10	60.38	60.48	2.49	1.81
				平均值 60.49±0.30			

核实表中的计算值：$\Delta_{\text{diss}}H$、$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{partial}}$、$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{apparent}}$及下述数据：

对 $BaNTO\cdot 3H_2O$

$$Q = 43259.75354\cdot a + 1.06191,\quad r^2 = 0.99913$$

$$\Delta_{\text{dif}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 43.26\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q^{\ominus} = 1.06\text{J}$$

$$\Delta_{\text{diss}}H = 45.2975 + 1193.44b - 99.1601b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{m}}^{\ominus} = 45.30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{diss}}H_{\text{apparent}} = 1193.44b - 99.1601b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = 2386.87b - 148.71b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = 1193.44(b_2 - b_1) - 99.1601(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$$

对 LiNTO · $2H_2O$

$$Q = 22318.89063 \cdot a - 5.55887, \quad r^2 = 0.99945$$

$$\Delta_{\text{lif}} H_m^{\ominus} = 22.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q^{\ominus} = 5.56\text{J}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H = 21.7993 - 2.37159b + 4.86691b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_m^{\ominus} = 21.80\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = -2.37159b + 4.86691b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = -4.74319b + 7.30037b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = -2.37159(b_2 - b_1) + 4.86691(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$$

对 $Ca(NTO)_2 \cdot 4H_2O$

$$Q = 30482.86367 \cdot a + 15.08359, \quad r^2 = 0.99975$$

$$\Delta_{\text{lif}} H_m^{\ominus} = 30.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q^{\ominus} = 15.08\text{J}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H = 31.528 + 44.9345b - 13.0422b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_m^{\ominus} = 31.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = 44.9345b - 13.0422b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = 89.869b - 19.5632b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = 44.9345(b_2 - b_1) - 13.0422(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$$

对 $Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O$

$$Q = 50058.05794 \cdot a + 1.12507, \quad r^2 = 0.99996$$

$$\Delta_{\text{lif}} H_m^{\ominus} = 50.06\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q^{\ominus} = 1.12\text{J}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H = 49.9453 - 305.849b + 17.3055b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_m^{\ominus} = 49.94\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = -305.849b + 17.3055b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = -611.698b + 25.9583b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = -305.849(b_2 - b_1) + 17.3055(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$$

对 NaNTO · H_2O

$$Q = 30441.41957 \cdot a - 3.6596, \quad r^2 = 0.99953$$

$$\Delta_{\text{lif}} H_m^{\ominus} = 30.44\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q^{\ominus} = 3.66\text{J}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H = 29.8866 - 47.0189b + 9.89477b^{\frac{1}{2}}$$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 29.89 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{apparent}} = -47.0189b + 9.89477b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{partial}} = -94.0377b + 14.8422b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{dil}} H_{1,2} = -47.0189(b_2 - b_1) + 9.89477(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$

$Q = 41143.44229 \cdot a - 2.99413$,　$r^2 = 0.99976$

$\Delta_{\text{dif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 41.14 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 2.99 \text{J}$

$\Delta_{\text{diss}} H = 40.9574 + 259.205b - 11.6066b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 40.96 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{apparent}} = 259.205b - 11.6066b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{partial}} = 518.409b - 17.4098b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{dil}} H_{1,2} = 259.205(b_2 - b_1) - 11.6066(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$

$Q = 37694.50379 \cdot a - 13.14711$,　$r^2 = 0.99934$

$\Delta_{\text{dif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 37.70 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 13.15 \text{J}$

$\Delta_{\text{diss}} H = 40.4107 + 1027.99b - 116.208b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 40.41 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{apparent}} = 1027.99b - 116.208b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{partial}} = 2055.98b - 174.312b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{dil}} H_{1,2} = 1027.99(b_2 - b_1) - 116.208(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$

$Q = 33631.59307 \cdot a - 11.31506$,　$r^2 = 0.99936$

$\Delta_{\text{dif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 33.63 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 11.32 \text{J}$

$\Delta_{\text{diss}} H = 30.4255 - 828.515b + 109.402b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 30.42 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{apparent}} = -828.515b + 109.402b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{diss}} H_{\text{partial}} = -1657.03b + 164.103b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{dil}} H_{1,2} = -828.515(b_2 - b_1) + 109.402(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O$

$Q = 36050.5514 \cdot a + 5.67728$,　$r^2 = 0.99975$

$\Delta_{\text{dif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 36.05 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 5.68\text{J}$

$\Delta_{\text{liss}} H = 34.1789 - 1066.35b + 98.0697b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 34.18\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = -1066.35b + 98.0697b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = -2132.17b + 147.105b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = -1066.35(b_2 - b_1) + 98.0697(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O$

$Q = 41596.5548 \cdot a - 3.08558, \quad r^2 = 0.9998$

$\Delta_{\text{lif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 41.60\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 3.09\text{J}$

$\Delta_{\text{liss}} H = 42.7641 + 523.734b - 52.8761b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 42.76\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = 523.734b - 52.8761b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = 1047.47b - 79.3141b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = 523.734(b_2 - b_1) - 52.8761(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O$

$Q = 42296.44154 \cdot a - 3.35507, \quad r^2 = 0.9999$

$\Delta_{\text{lif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 42.30\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 3.36\text{J}$

$\Delta_{\text{liss}} H = 41.6989 - 62.5126b + 11.9891b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 41.70\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = -62.5126b + 11.9891b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = -125.025b + 17.9837b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = -62.5126(b_2 - b_1) + 11.9891(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Co(NTO)_2 \cdot 8H_2O$

$Q = 61400.88503 \cdot a - 0.9908, \quad r^2 = 0.99969$

$\Delta_{\text{lif}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 61.40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q^{\ominus} = 0.99\text{J}$

$\Delta_{\text{liss}} H = 61.5109 + 134.305b - 9.93027b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{m}}^{\ominus} = 61.51\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = 134.305b - 9.93027b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = 268.61b - 14.8954b^{\frac{1}{2}}$

$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = 134.305(b_2 - b_1) - 9.93027(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$

对 $Mg(NTO)_2 \cdot 8H_2O$

$$Q = 60593.40768 \cdot a - 0.67305,\quad r^2 = 0.9999$$

$$\Delta_{\text{lif}} H_m^\ominus = 60.68\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q^\ominus = 0.67\text{J}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H = 57.9951 - 2390.71b + 157.767b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_m^\ominus = 58.00\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{apparent}} = -2390.71b + 157.767b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{liss}} H_{\text{partial}} = -4781.42b + 236.651b^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta_{\text{lil}} H_{1,2} = -2390.71(b_2 - b_1) + 157.767(b_2^{\frac{1}{2}} - b_1^{\frac{1}{2}})$$

是否准确？

第7章　含能材料熔化/凝固过程热力学参数的计算和等速降温条件下结晶/凝固过程反应动力学参数的估算

7.1　含能材料熔化过程终温(T_f)、热量计热阻(R_0)、灵敏度(S)、热滞后温度(T_{id})的计算方法[57]

S($W \cdot g^{-1} \cdot mm^{-1}$)、$R_0$(℃ · w^{-1} · g)、T_{id}(℃)和 T_f(℃)值用于热分析仪性能评价和物质熔化过程终温的确定,其值根据图7-1所列热谱参数 T_m(℃)、H(mm)、b(℃)、a'(mm)、a($W \cdot g^{-1}$)和计算式(7-1)~式(7-4)计算

$$S = \frac{a}{a'} \tag{7-1}$$

$$R_0 = \frac{b}{a} \tag{7-2}$$

$$T_m = SHR_0 = \frac{(H \cdot b)}{a'} \tag{7-3}$$

$$T_f = T_m - \frac{T_{id} - (H \cdot b)}{a'} \tag{7-4}$$

通常 S 值越大,R_0 和 T_{id} 值越小,仪器性能越好。该法可用于验证仪器性能的优劣,并能确定含能材料熔化过程的终温。

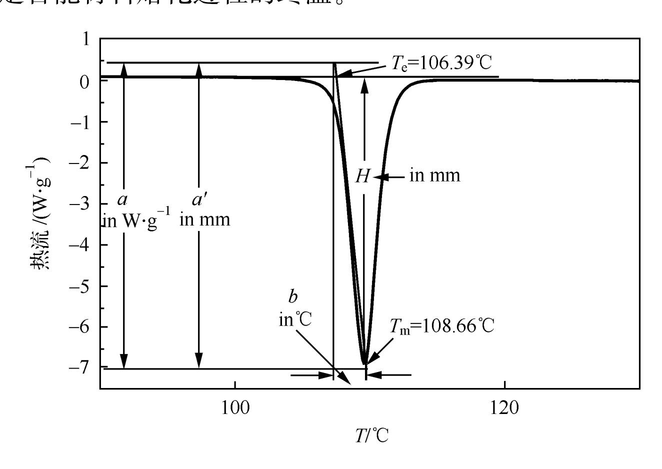


图7-1　升温速率10℃ · min^{-1}时DNTF熔化过程的DSC曲线

7.2　TNAZ、DNTF、NC 的熔化过程热力学参数

1MPa、β=10℃ · min^{-1}条件下 TNAZ 熔化过程的 PDSC 曲线[58]如图 7-2 所示，该熔化吸热峰的 T_e = 98.3℃(TNAZ 的燃点)，T_p = 98.8℃，熔化焓 ΔH_m = 127J · g^{-1}，熔化熵 ΔS_m = 0.3145J · K^{-1} · g^{-1}。

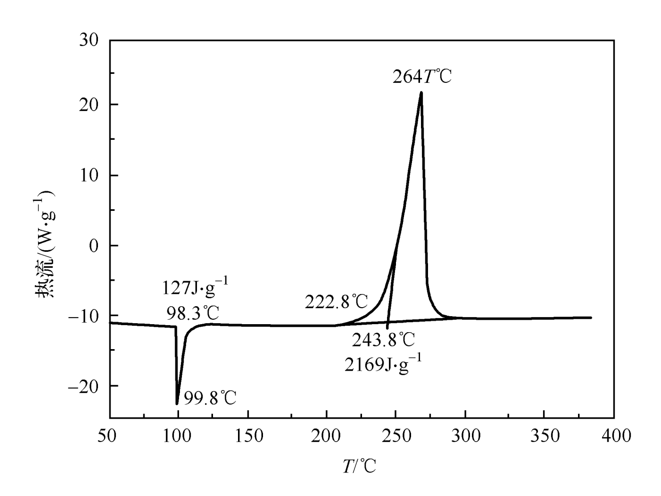


图 7-2　TNAZ 熔化过程的 PDSC 曲线(β=10℃ · min^{-1})

DNTF 熔化过程的 DSC 曲线[59]如图 7-1 所示。该熔化吸热峰的 T_e = (106.39±0.10)℃，T_m = (108.66±0.10)℃，ΔH_m = (93.83±0.30)kJ · mol^{-1}，ΔS_m = (247.22±0.30)J · K^{-1} · mol^{-1}，终熔点 T_f = (106.47±0.10)℃，熔化过程温度范围 $T_e - T_f$ = 106.39～106.47℃。

NC 熔化过程测定在美国 TA 公司产的 2100 型 MDSC 仪上进行。操作条件：试样量，1mg 左右；升温速率，10K^{-1} · min^{-1}；参比物，α-Al_2O_3；气氛，流动氮气(50mL^{-1} · min^{-1}，纯度 99.0%)。

NC(14.14% N)在 10K^{-1} · min^{-1}加热条件下的 MDSC 曲线[60]示于图 7-3。MDSC 曲线上的可逆吸热过程归因于 NC 的熔化，不可逆放热过程归因于 NC 的分解。NC(13.54% N)、NC(12.97% N)和 NC(11.92% N)有相似的曲线。熔化分解峰的外推起始温度(T_e)、分解焓(ΔH_{dec})和分解反应热温熵(ΔS_{dec})列于表 7-1中。

由表 7-1 数据和图 7-3 可见，随着氮量的增高，NC 的 ΔH_m、ΔS_m、ΔH_{dec} 和 ΔS_{dec}的绝对值相应增加。T_m 高于 T_e，说明 NC 熔化前已发生部分分解，该熔化过程实际上是原始 NC 与凝聚相分解产物的混合物的共熔过程。表中的 T_m 值实际

上是该混合物的共熔点。

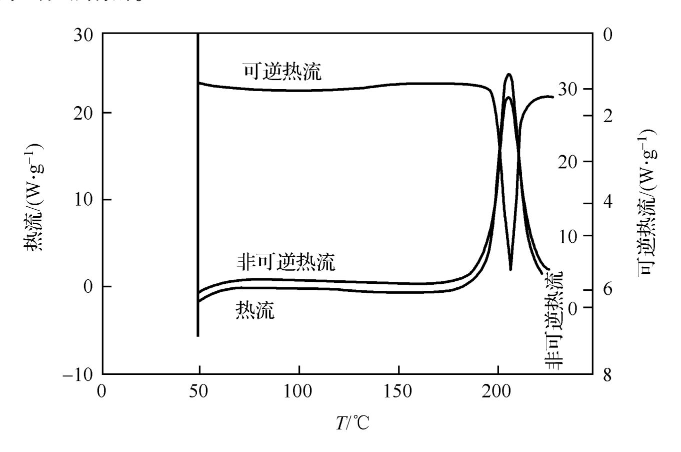


图 7-3 NC(14.14% N)的典型 MDSC 曲线(β=10℃·min^{-1})

表 7-1 由 MDSC 测得的 NC 的热力学数据[60]

样品	分解过程		
	T_e/K	$-\Delta H_{dec}$/(J·g^{-1})	$-\Delta S_{dec}$/(J·g^{-1}·K^{-1})
NC(14.14% N)	472.18	2475.0	5.242
NC(13.54% N)	472.07	2402.6	5.089
NC(12.97% N)	471.46	2053.9	4.356
NC(11.92% N)	470.15	1598.3	3.400

7.3 液态含能材料的凝固点、凝固热和过冷度

凝固点、凝固热和过冷度是液态含能材料的基本热力学性质,是决定液态含能材料能否在寒冷地区使用的关键数据。

根据国际热分析协会(ICTA)规定的物质熔点和熔融焓测定法的原理和数据处理原则,以及熔融和凝固过程相反,熔融焓和凝固焓(热)符号相反,但测定方法类似的原则,胡荣祖等[61]以低温型微热量计在等速升温条件下液态含能材料熔融热流曲线[图 7-4 曲线(a)]前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点对应的温度(T_m),定为液态含能材料的凝固点。以等速降温条件下测得液态含能材料凝固热流曲线[图 7-4 曲线(b)]离开基线后又回到基线所包围的面积与该曲线前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点对应的温度(T_s)时该仪器的量热常数的乘积,定义为液态含能材料的凝固热。将 T_m 与 T_s 的差值定义为液态含能材料的过冷度。

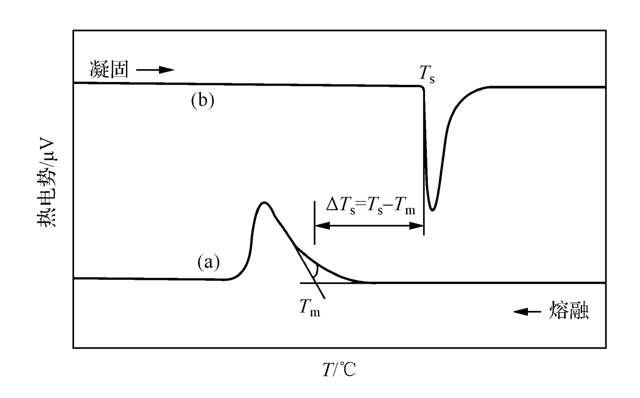


图 7-4　液态含能材料的凝固和熔融热流曲线示意图

为了消除液态含能材料中的气泡对凝固点和凝固热测定数据的影响，单质液态含能材料宜在室温和 1000Pa 左右下抽空排除气泡，粉状或粒状炸药则不作预处理。

试样量视含能材料的种类和危险性大小，在 0.5～1.0g(精确至 0.0001g)内选择。参比物选惰性物质 α-Al_2O_3。

为保证基线平直，获得较精确的凝固热数据，试验中采用尽可能慢的升、降温速率，如 5℃·h^{-1}的升、降温速率。它符合 ICTA 规定：测物质熔点，宜选用小于 2℃·min^{-1}的升温速率。也符合一般熔点测定法规定：接近熔点时，宜以 0.2℃·min^{-1}的升温速率升温。

为验证低温型微热量计测定含能材料凝固点和凝固热数据的可靠性，在测温精度±0.1℃和热焓测定误差小于 2% 条件下，胡荣祖等[62]测定了二次蒸馏水和 TNT 的凝固点和凝固热(凝固和熔融热流曲线见图 7-5 和图 7-6)，每份试样平行测定两次，结果取平均值。实测二次蒸馏水的凝固点和凝固热分别为 0.0℃(过冷度 14.5℃)和 330.0J·g^{-1}，与文献值 0℃(过冷度 11℃)和 332J·g^{-1}十分吻合。

TNT 的凝固点和凝固热分别为 80.9℃(过冷度 8.9℃)和 22.4kJ·mol^{-1}，与文献值 81℃(过冷度 10℃)和 22.4kJ·mol^{-1}相符。

凝固热测量准确度：以 H_2O 为例，为$\frac{332-330}{332}\times 100\%=0.6\%$；以精制 TNT 为例，为$\frac{22.4-22.41}{22.41}\times 100\%=0.05\%$，两者均在仪器焓值测量误差(小于 2%)范围内。

凝固点测量准确度：以 TNT 为例，为$\frac{81-80.9}{81}\times 100\%=0.12\%$。

由表 7-2 中列出的给定试验条件下二硝基乙烷 5 次平行试验所得的凝固和熔融过程特征值，可知焓值测量精密度小于 1%；峰值温度测量精密度小于 1%；凝固

点由于数据处理本身带来的误差，测量误差至 1.3%。

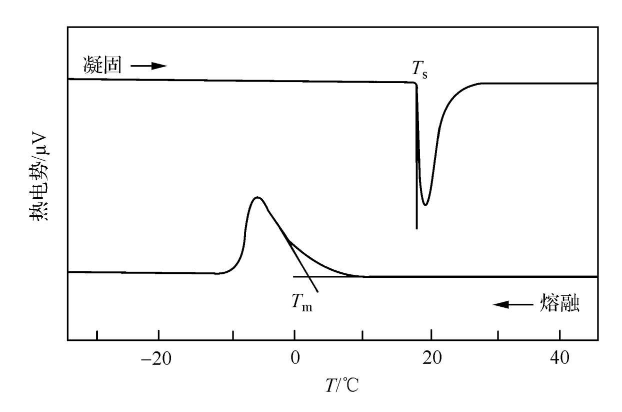


图 7-5　二次蒸馏水的典型凝固和熔融热流曲线

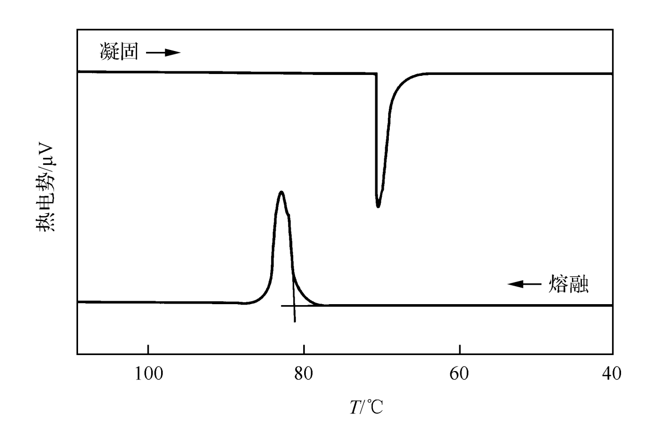


图 7-6　典型的 TNT 的凝固/熔融热流曲线

表 7-2　二硝基乙烷凝固和熔融过程的特征值

序号	凝固过程			熔融过程			
	T_s/℃	T_2/℃	ΔH_s /(J·mol^{-1})	T_0/℃	T_m/℃	T_1/℃	ΔH_m /(J·mol^{-1})
1	−41.8	−42.2	1212	−45.6	−39.3	−35.7	1233
2	−42.0	−42.2	1211	−44.7	−38.8	−35.6	1214
3	−41.8	−42.4	1212	−44.6	−39.1	−35.5	1210
4	−41.9	−42.4	1211	−44.7	−39.9	−35.7	1226
5	−41.8	−42.4	1211	−45.0	−38.7	−35.6	1230
真值	−41.9±0.1	−42.3±0.2	1211±0.7	−44.9±0.5	−39.2±0.5	−35.6±0.1	1223±10
精密度	0.2%	0.5%	0.06%	1.1%	1.3%	0.3%	0.8%

7.4　非等温结晶/凝固热流曲线的动力学分析——Hu-Zhao-Gao-Zhao 微分法[63,64]

对图 7-7 所示热分析曲线，T 与 β 的关系为

$$T = T_0 - \beta t \tag{7-5}$$

$$\beta = -\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{7-6}$$

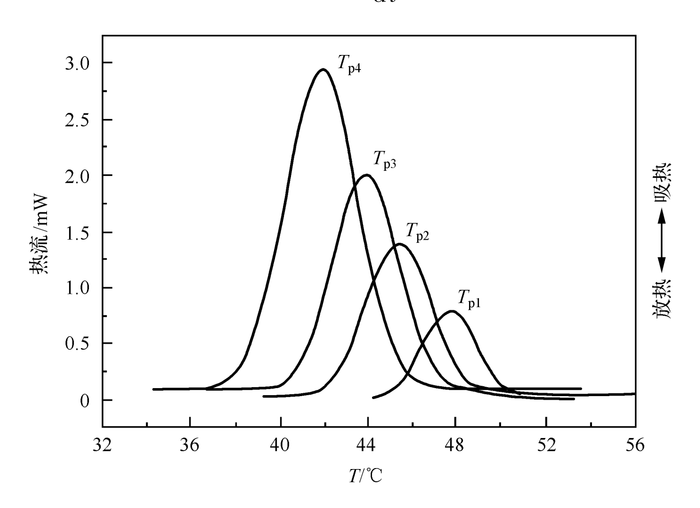


图 7-7　不同降温速率时聚合物(或含能材料)结晶/凝固反应的典型 DSC 曲线

k 随 T 降低而增大，k 与 T 的关系服从经验方程

$$k = A\mathrm{e}^{E/RT} \tag{7-7}$$

若 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$，则得反应速率方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = kf(\alpha) = A\mathrm{e}^{E/RT}(1-\alpha)^n \tag{7-8}$$

对方程(7-8)两边微分，并考虑方程(7-5)，得

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}^2\alpha}{\mathrm{d}t^2} &= \left[A(1-\alpha)^n\frac{\mathrm{d}\mathrm{e}^{E/RT}}{\mathrm{d}t} + A\mathrm{e}^{E/RT}\frac{\mathrm{d}(1-\alpha)^n}{\mathrm{d}t}\right] \\ &= \left[A(1-\alpha)^n\mathrm{e}^{E/RT}\frac{E}{RT^2}(-1)\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - A\mathrm{e}^{E/RT}n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right] \\ &= \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{E}{RT^2}\beta - A\mathrm{e}^{E/RT}n(1-\alpha)^{n-1}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} \\ &= \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\left[\frac{E}{RT^2}\beta - A\mathrm{e}^{E/RT}n(1-\alpha)^{n-1}\right]\end{aligned} \tag{7-9}$$

当 $T=T_p$ 时，$\frac{d^2\alpha}{dt^2}=0$，考虑 $n(1-\alpha)^{n-1}\approx 1$，得

$$\frac{E\beta}{RT_p^2}=Ae^{E/RT_p} \tag{7-10}$$

据此，得降温速率条件下称热分析曲线的微分方程

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right)=\ln\left[\frac{AR}{E}\right]+\frac{E}{R}\frac{1}{T_{pi}},\quad i=1,2,3,4(\text{或}5,6) \tag{7-11}$$

和

$$\frac{d\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right)}{d\left(\frac{1}{T_{pi}}\right)}=\frac{E}{R},\quad i=1,2,3,4(\text{或}5,6) \tag{7-12}$$

由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图，得如图 7-8 所示直线，由线性最小二乘法从直线斜率求 E，从截距得 A。该法所得 E、A 值为正值，有明确的物理意义。

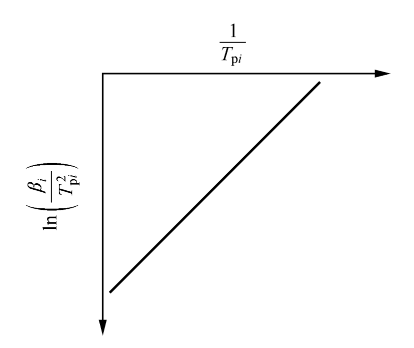


图 7-8　Hu-Zhao-Gao-Zhao 法的 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{pi}^2}\right)$ - $\frac{1}{T_{pi}}$ 关系图

习　题

7-1　简述微量热法测试样熔点和熔融焓的要领。

7-2　阐明 Kissinger 方程不适合计算恒速降温条件下结晶/凝固反应动力学参数的理由。

7-3　用 k-T 关系经验式，描述放热速率 dH/dt 随恒定升/降温速率 β 升高而增大的现象。

7-4　Kissinger 法求 E 和 A 的前提条件是什么？

7-5　试由 $T=T_0-\beta t$ 和 $\frac{d\alpha}{dt}=Ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)$ 导出 $\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT}$ 和 $\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2}$ 的表达式。

7-6　试由 $T = T_0 - \beta t$ 和 $\frac{d\alpha}{dt} = A_0 \exp(-bT) f(\alpha)$ 导出 $\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT}$、$\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2}$ 和 $G(\alpha)$ 的表达式。

7-7　试由 $T = T_0 - \beta t$ 和 $\frac{d\alpha}{dt} = A_0 T^{-a} f(\alpha)$ 导出 $\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT}$、$\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2}$ 和 $G(\alpha)$ 的表达式。

第 8 章　热化学循环

8.1　设计热化学循环的目的

298.15K 下固相反应的热效应——反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，难以直接测定，须寻找合适量热溶剂(单一溶剂或混合溶剂)，使反应物和产物都能快速、完全溶解；通过设计热化学循环，量热法测定各物质溶解过程的焓变；根据 Hess 定律，算出 $\Delta_r H_m^{\ominus}$，依据热力学原理求出目标物(反应物或产物)的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$(目标物，s，298.15K)。

8.2　实施热化学循环应遵循的原则

8.2.1　量热系统的可靠性

在 298.15K 和 m_{KCl} ∶ m_{H_2O} ＝1∶1110 条件下，量热标准物质 KCl 在水中的溶解焓测定值与文献值 $\Delta_{sol} H_m^{\ominus}$ ＝(17536±9)$J \cdot mol^{-1}$ 相比，误差小于 0.5%，或 298.15K 下 THAM 在 0.1$mol \cdot dm^{-3}$ HCl(aq)中的溶解焓测定值与文献值 $\Delta_{sol} H_m^{\ominus}$ ＝(29.73±0.04)$kJ \cdot mol^{-1}$ 相比，误差小于 0.5%。

8.2.2　热力学终态的一致性

反应物和产物的终态溶液有相同的组成和物化特性，如有几乎重叠的紫外～可见吸收光谱，一致的折光率和电导率等。

8.2.3　循环过程能量的守恒性

若 A $\xrightarrow{\Delta H_1}$ B，则对 B $\xrightarrow{\Delta H_2}$ A，有 $\Delta H_2 = -\Delta H_1$。遵循 Hess 定律。避免“稀释热”和“混合热”的遗漏，违反“能量守恒”原理。

8.2.4　实验状态的似标准状态性

量热实验在常压而非准确的标准态压力(298.15K，$1.013\,25 \times 10^5$ Pa)下进

行,压力影响凝固态物质的焓值甚微,在压力波动较小情况下,视实验结果为标准状态下的热化学数据。

8.2.5　能量守恒和热力学数据计算过程的似标准状态性

在 $\Delta_f H_m^\ominus$ 的估算中,取用标准状态(298.15K,$1.013\ 25\times10^5$ Pa)下的热力学数据,忽略它与实际状态(温度处在 298.1～298.2K,压力处于常压,而非准确的标准压力)的微小差别。

8.2.6　数据处理过程的近似性

若混合热或稀释热在溶解热测试误差范围内,则作忽略不计近似处理。

8.3　热化学循环 24 例

例 1[65]　欲求 $\Delta_f H_m^\ominus$($Mg_xB_yO_z\cdot nH_2O$,s,298.15K),须知热化学反应

$$x\text{MgO (s)}+y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(s)}+(n-x-3y+z)\text{H}_2\text{O(l)}\xrightarrow{\Delta_r H_m^\ominus}\text{Mg}_x\text{B}_y\text{O}_z\cdot n\text{H}_2\text{O(s)}$$

的反应焓 $\Delta_r H_m^\ominus$。为此,根据 Hess 定律,设计了如表 8-1 所示的热化学循环。

表 8-1　热化学循环

序号	反应
1	$y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(s)}+p(\text{HCl}\cdot m\text{H}_2\text{O})$ ══ $y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)}+p(\text{HCl}\cdot m\text{H}_2\text{O})$
2	$x\text{MgO(s)}+y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)}+p(\text{HCl}\cdot m\text{H}_2\text{O})$ ══ $x\text{MgCl}_2\text{(aq)}+y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)}+(p-2x)[\text{HCl}\cdot(x+p\cdot m)/(p-2x)\text{H}_2\text{O}]$
3	$x\text{MgCl}_2\text{(aq)}+y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)}+(p-2x)[\text{HCl}\cdot(x+p\cdot m)/(p-2x)\text{H}_2\text{O}]$ ══ $\text{Mg}_x\text{B}_y\text{O}_z\cdot n\text{H}_2\text{O(s)}+p[\text{HCl}\cdot((p\cdot m-n)/p)\text{H}_2\text{O}]$
4	$p[\text{HCl}\cdot((p\cdot m-n)/p)\text{H}_2\text{O}]+n\text{H}_2\text{O(l)}$ ══ $p(\text{HCl}\cdot m\text{H}_2\text{O})$
5	$x\text{MgO(s)}+y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(s)}+n\text{H}_2\text{O(l)}$ ══ $\text{Mg}_x\text{B}_y\text{O}_z\cdot(x+3y+n-z)\ \text{H}_2\text{O(s)}$

测定了(298.15±0.005)K 时 MgO(s)在(盐酸+硼酸)混合水溶液中和 H_3BO_3(s)和 $Mg_xB_yO_z\cdot nH_2O$(s)[$x=1$,$y=6$,$z=10$,$n=6$、7、7.5;$x=2$,$y=6$,$z=11$,$n=15$(多水硼镁石)、15(富水硼镁石)、17;$x=1$,$y=4$,$z=7$,$n=9$;$x=1$,$y=2$,$z=4$,$n=3$]在 1.008mol·dm^{-3} 盐酸水溶液中的溶解焓和反应焓,结果如表 8-2～表 8-8 所示。

表 8-2 (298.15±0.005)K 时 H_3BO_3(s)在 1.008mol·dm^{-3} 盐酸水溶液中的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m^*$[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})
1	6.164	21.74
2	6.095	21.90
3	6.120	21.92
4	6.910	21.74
5	6.855	21.84
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle$=(21.83±0.08)[b]		

a m 为试样质量;所用仪器为低温型 Calvet 微热量计;HCl 水溶液用量 1.95cm^3;

b 不确定度,2 倍平均值的标准偏差。

表 8-3 (298.15±0.005)K 时 MgO(s)在(盐酸+硼酸)混合水溶液中的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})
1	33.8	−145.57
2	33.5	−146.35
3	33.6	−146.52
4	67.1	−146.79
5	67.0	−145.60
6	67.6	−146.06
7	100.3	−145.85
8	101.0	−146.88
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle$=−(146.20±0.36)[b]		

a m 为试样质量;所用仪器为 LKB 精密热量计;HCl 水溶液用量 100.10cm^3;

b 不确定度,2 倍平均值的标准偏差。

表 8-4 (298.15±0.005)K 时水合硼酸镁在 1.008mol·dm^{-3} 盐酸水溶液中的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})	序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})
	$MgB_6O_{10}\cdot 6H_2O$[a]			富水硼镁石	
1	6.050	−30.51	1	9.440	−19.43
2	6.000	−30.49	2	9.270	−19.36
3	5.970	−30.58	3	9.250	−19.38
4	6.180	−30.65	4	9.210	−19.33
5	6.200	−30.73	5	9.475	−19.49
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle$=−(30.59±0.09)[e]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle$=−(19.40±0.06)[e]		

续表

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})	序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})
$MgB_6O_{10}\cdot 7H_2O$[a]			$Mg_2B_6O_{11}\cdot 17H_2O$[b]		
1	6.220	−22.95	1	295.5	54.61
2	6.202	−22.90	2	296.7	54.64
3	6.300	−23.05	3	302.5	54.30
4	6.360	−22.88	4	300.7	54.68
5	6.330	−23.00	5	301.4	54.38
			6	497.7[d]	54.38
			7	500.3[d]	54.67
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(2296\pm0.06)$[e]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(54.52\pm0.12)$[e]		
$MgB_6O_{10}\cdot 7.5H_2O$[a]			$MgB_4O_7\cdot 9H_2O$[c]		
1	6.220	−18.71	1	201.0	43.65
2	6.250	−18.79	2	203.3	43.86
3	6.650	−18.85	3	202.5	43.47
4	6.300	−18.78	4	205.4	43.81
5	6.350	−18.74	5	203.5	43.62
			6	428.0[d]	43.60
			7	426.6[d]	43.77
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(18.77\pm0.05)$[e]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(43.68\pm0.10)$[e]		
多水硼镁石			$MgB_2O_4\cdot 3H_2O$[a]		
1	9.250	−13.97	1	8.238	−50.31
2	9.100	−13.96	2	8.130	−50.34
3	9.494	−13.94	3	8.185 (m_B=8.190)	−49.95
4	9.360	−14.02	4	8.225	−50.12
5	9.450	−14.02	5	8.170	−50.30
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(13.98\pm0.03)$[e]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(50.20\pm0.15)$[e]		

a　m 为试样质量；所用仪器为低温型 Calvet 微热量计；HCl 水溶液用量为每次 1.95cm^3；

b　取自文献[66]；

c　取自文献[67]；

d　LKB 精密量热计测定值；HCl 水溶液用量，每次 100.10cm^3；

e　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-5 求 $\Delta_f H_m^\ominus(MgB_6O_{10}\cdot nH_2O, 298.15K)$[a] 的热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$
1	$6H_3BO_3(s)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$ ══ $6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$	130.98±0.48
2	$MgO(s)+6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$ ══ $MgCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+116.02\ (HCl\cdot 54.053H_2O)$	−146.20±0.36
3	$MgCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+116.02\ (HCl\cdot 54.053H_2O)$ ══ $MgB_6O_{10}\cdot nH_2O(s)+118.02$ $[HCl\cdot(53.205-8.473\cdot 10^{-3}\cdot n)H_2O]$	30.59±0.09[b] 22.96±0.06[c] 18.77±0.05[d]
4	$118.02[HCl\cdot(53.205-8.473\cdot 10^{-3}\cdot n)H_2O]$ ══ $(9-n)H_2O(l)+118.02(HCl\cdot 53.129H_2O)$	0.06±0.01[b] 0.04±0.01[c] 0.03±0.01[d]
5	$MgO(s)+6\ H_3BO_3(s)$ ══ $MgB_6O_{10}\cdot nH_2O(s)$ $+(9-n)H_2O(l)$	15.43±0.61[b] 7.78±0.60[c] 3.58±0.60[d]

a 从反应 5 求此标准摩尔生成焓；

b $n=6$；

c $n=7$；

d $n=7.5$。

表 8-6 求 $\Delta_f H_m^\ominus(Mg_2B_6O_{11}\cdot nH_2O, 298.15K)$[a] 的热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$
1	$6H_3BO_3(s)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$ ══ $6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$	130.98±0.48
2	$2MgO(s)+6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl\cdot 53.129H_2O)$ ══ $2MgCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+114.02\ (HCl\cdot 55.010H_2O)$	−292.40±0.72
3	$2MgCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+114.02\ (HCl\cdot 55.010H_2O)$ ══ $Mg_2B_6O_{11}\cdot nH_2O(s)+118.02$ $[HCl\cdot(53.205-8.473\cdot 10^{-3}\cdot n)H_2O]$	13.98±0.03[b] 19.40±0.06[c] −54.52±0.12[d]
4	$118.02[HCl\cdot(53.205-8.473\cdot 10^{-3}\cdot n)H_2O]$ $+(n-9)H_2O(l)$ ══ $118.02(HCl\cdot 53.129H_2O)$	−0.16±0.01[b] −0.16±0.01[c] −0.16±0.01[d]
5	$2MgO(s)+6\ H_3BO_3(s)+(n-9)H_2O(l)$ ══ $Mg_2B_6O_{11}\cdot nH_2O(s)$	−147.60±0.87[b] −142.18±0.87[c] −216.10±0.87[d]

a 从反应 5 求此标准摩尔生成焓；

b $n=15$(多水硼镁石)；

c $n=15$(富水硼镁石)；

d $n=17$。

表 8-7　求 $\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_4O_7 \cdot 9H_2O, 298.15K)$[a] 的热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$4H_3BO_3(s)+78.68(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $4H_3BO_3(aq)+78.68(HCl \cdot 53.129H_2O)$	87.32±0.32
2	$MgO(s)+4H_3BO_3(aq)+78.68(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $MgCl_2(aq)+4H_3BO_3(aq)+76.68(HCl \cdot 54.528H_2O)$	−146.20±0.36
3	$MgCl_2(aq)+4H_3BO_3(aq)+76.68(HCl \cdot 54.528H_2O)$ ══ $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O(s)+78.68(HCl \cdot 53.015H_2O)$	−43.68±0.10
4	$78.68(HCl \cdot 53.015H_2O)+3H_2O(l)$ ══ $78.68(HCl \cdot 53.129H_2O)$	−0.18±0.01
5	$MgO(s)+4H_3BO_3(s)+3H_2O(l)$ ══ $MgB_4O_7 \cdot 9H_2O(s)$	−102.74±0.49

a　从反应 5 求此标准摩尔生成焓。

表 8-8　求 $\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_2O_4 \cdot 3H_2O, 298.15K)$[a] 的热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$2H_3BO_3(s)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $2H_3BO_3(aq)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$	43.66±0.16
2	$MgO(s)+2H_3BO_3(aq)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $MgCl_2(aq)+2H_3BO_3(aq)+37.34(HCl \cdot 56.001H_2O)$	−146.20±0.36
3	$MgCl_2(aq)+2H_3BO_3(aq)+37.34(HCl \cdot 56.001H_2O)$ ══ $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O(s)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$	50.20±0.15
4	$MgO(s)+2H_3BO_3(s)$ ══ $MgB_2O_4 \cdot 3H_2O(s)$	−52.34±0.42

a　从反应 4 求此标准摩尔生成焓。

以表 8-8 为例，表中化学计量系数 39.34 和 53.129 源自计算结果

$$p=2\times0.001\times C\Big/\left(\frac{m_B}{M}\right)=2cm^3\times(10^{-3}\times0.9764)mol\cdot cm^{-3}\Bigg/\left[\frac{\left(\frac{8.190}{1000}\right)g}{163.93g\cdot mol^{-1}}\right]=39.09\approx39.34$$

式中，2 为 HCl 溶液用量，2mL；C 为所用 HCl 物质的量浓度，$0.9764mol\cdot L^{-1}$；m_B 为 $MgB_2O_4\cdot3H_2O$ 用量，8.190mg；M 为 $Mg_2B_2O_4\cdot3H_2O$ 分子量，$163.93g\cdot mol^{-1}$。

$$m=[(2D-2\times10^{-3}C\times36.5)/18]/2\times10^{-3}C$$

$$=\frac{\left[\left(2cm^3\times1.0618g\cdot cm^{-3}-2cm^3\times10^{-3}\times0.9764mol\cdot cm^{-3}\times\frac{36.5g}{1mol}\right)/18g\cdot mol^{-1}\right]}{2cm^3\times10^{-3}\times0.9764mol\cdot cm^{-3}}$$

$$\approx53.129$$

式中，2 为 HCl 溶液用量，2mL[$1m^3=1000L$，$(100cm)^3=1000(1000mL)$，$1mL=1cm^3$，$(10dm)^3=1000L$，$1dm=1L$]；D 为所用 HCl 溶液密度，$1.0168g\cdot cm^{-3}$；C 为所用 HCl 物质的量浓度，$0.9764mol\cdot L^{-1}$；36.5 为 HCl 分子量。

由反应(1)+反应(2)+反应(3)=反应(4)，知

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus}(4) &= \Delta_r H_m^{\ominus}(1)+\Delta_r H_m^{\ominus}(2)+\Delta_r H_m^{\ominus}(3)\\ &=[(43.66\pm0.16)+(-146.20\pm0.36)+(50.20\pm0.15)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &=[-52.34\pm2\sqrt{(0.16)^2+(0.36)^2+(0.15)^2}]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &=-(52.34\pm0.42)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

于是，由

$$MgO(s)+2H_3BO_3(s)\xlongequal{\Delta_r H_m^{\ominus}(4)=-(52.34\pm0.42)kJ\cdot mol^{-1}}MgB_2O_4\cdot3H_2O(s)$$

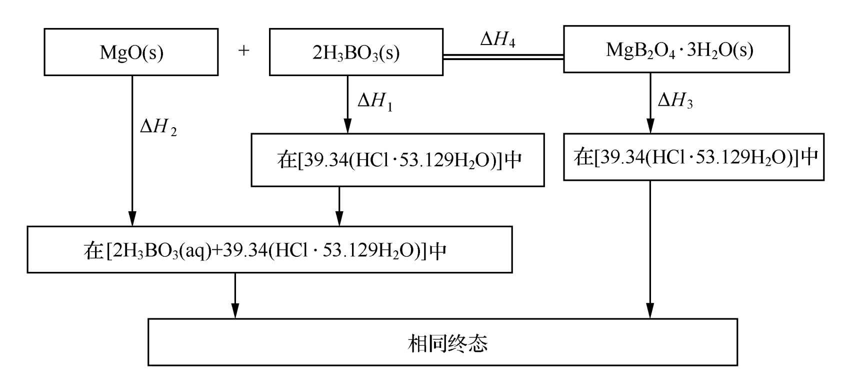
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO,s)=-(601.60\pm0.30)kJ\cdot mol^{-1}\ [68]$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s)=-(1094.8\pm0.8)kJ\cdot mol^{-1}\ [68]$$

知

$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_2O_4\cdot3H_2O,s)\\ &=\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO,s)+2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s)+\Delta_r H_m^{\ominus}(4)\\ &=[-(601.60\pm0.30)+2\times(-1094.8\pm0.8)\\ &\quad+(-52.34\pm0.42)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &=[-2842.68\pm\sqrt{(0.3)^2+(2\times0.8)^2+(0.42)^2}]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &=-(2842.68\pm1.68)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

也可将表 8-8 改为更直观的热化学循环



于是，由 Hess 定律知

$$\begin{aligned}\Delta H_4 &=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3=[(43.66\pm0.16)+(-146.20\pm0.36)\\ &\quad-(-50.20\pm0.15)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\ &=-(52.34\pm0.42)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由文献数据

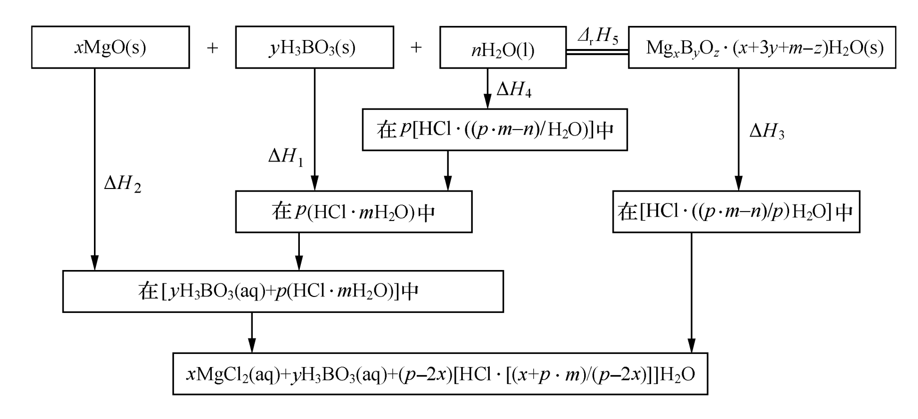
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO, s, 298.15K) = -(601.60 \pm 0.30) kJ \cdot mol^{-1}$$ [68]

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K) = -(1094.8 \pm 0.8) kJ \cdot mol^{-1}$$ [68]

和热力学原理得

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_2O_4 \cdot 3H_2O, s, 298.15K) &= [-(601.60 \pm 0.30) + 2 \times (-1094.8 \pm 0.8) \\ &\quad + (-52.34 \pm 0.42)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(2842.68 \pm 1.68) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

同理，由表 8-7 知



由 Hess 定律知

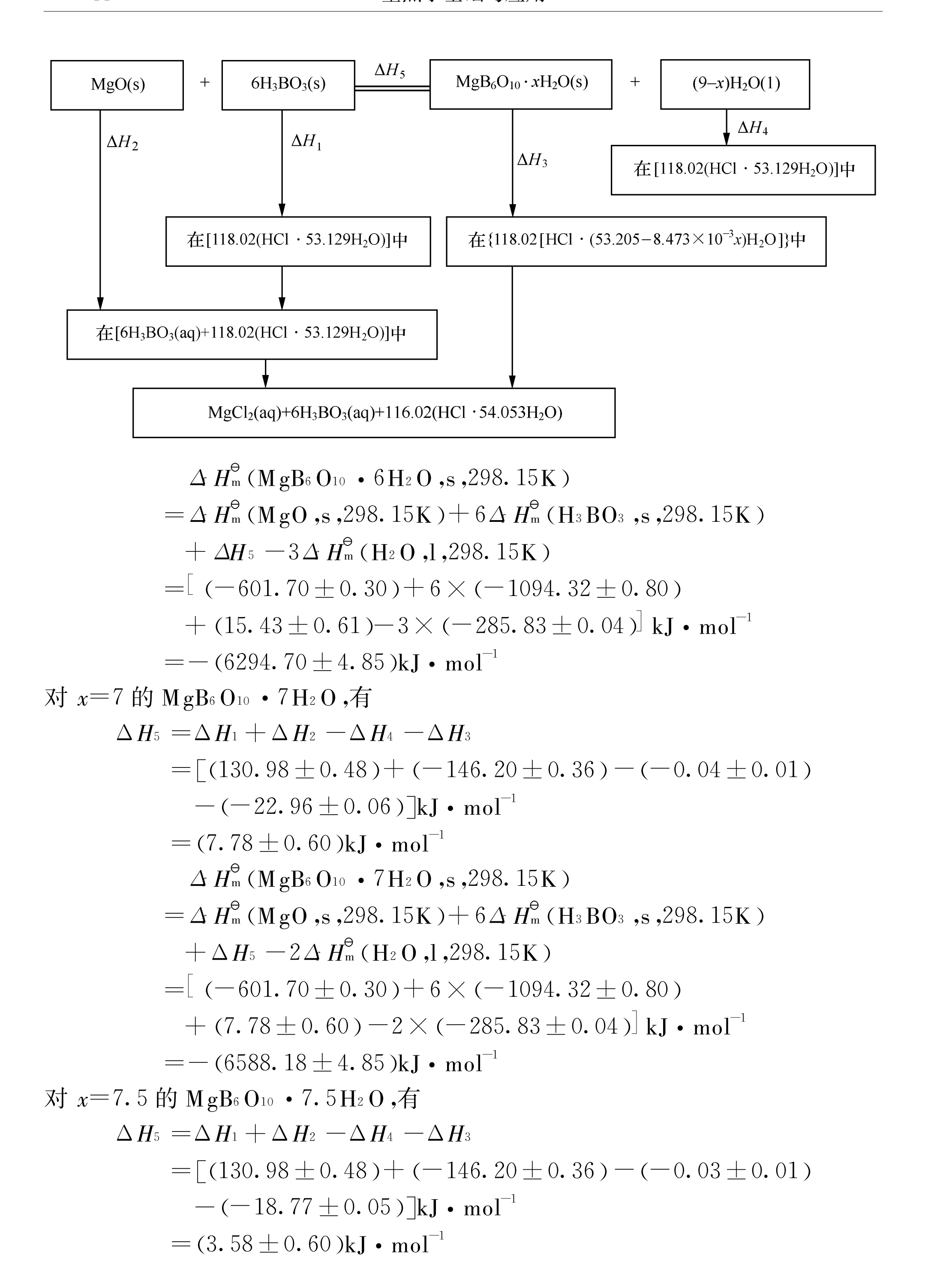
$$\begin{aligned}\Delta_r H_5 &= \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\ &= [(-0.18 \pm 0.01) + (87.32 \pm 0.32) + (-146.20 \pm 0.36) \\ &\quad - (+43.68 \pm 0.10)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(102.74 \pm 0.49) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由热力学原理得

$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_4O_7 \cdot 9H_2O, s, 298.15K) \\ &= \Delta_f H_m^{\ominus}(MgO, s, 298.15K) + 4\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K) \\ &\quad + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) + \Delta_r H_5 \\ &= [(-601.70 \pm 0.30) + 4 \times (-1094.32 \pm 0.80) + 3 \times (-285.83 \pm 0.04) \\ &\quad + (-102.74 \pm 0.49)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(5939.21 \pm 3.25) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由表 8-6 知，对 $x=6$ 的 $MgB_6O_{10} \cdot 6H_2O$，有

$$\begin{aligned}\Delta H_5 &= \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_4 - \Delta H_3 \\ &= [(130.98 \pm 0.48) + (-146.20 \pm 0.36) \\ &\quad - (-0.06 \pm 0.01) - (-30.59 \pm 0.09)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= (15.43 \pm 0.61) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_6O_{10}\cdot 6H_2O, s, 298.15K)\\&=\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO, s, 298.15K)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K)\\&\quad+\Delta H_5-3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K)\\&=[(-601.70\pm0.30)+6\times(-1094.32\pm0.80)\\&\quad+(15.43\pm0.61)-3\times(-285.83\pm0.04)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\&=-(6294.70\pm4.85)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

对 $x=7$ 的 $MgB_6O_{10}\cdot 7H_2O$，有

$$\begin{aligned}\Delta H_5&=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_4-\Delta H_3\\&=[(130.98\pm0.48)+(-146.20\pm0.36)-(-0.04\pm0.01)\\&\quad-(-22.96\pm0.06)]kJ\cdot mol^{-1}\\&=(7.78\pm0.60)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

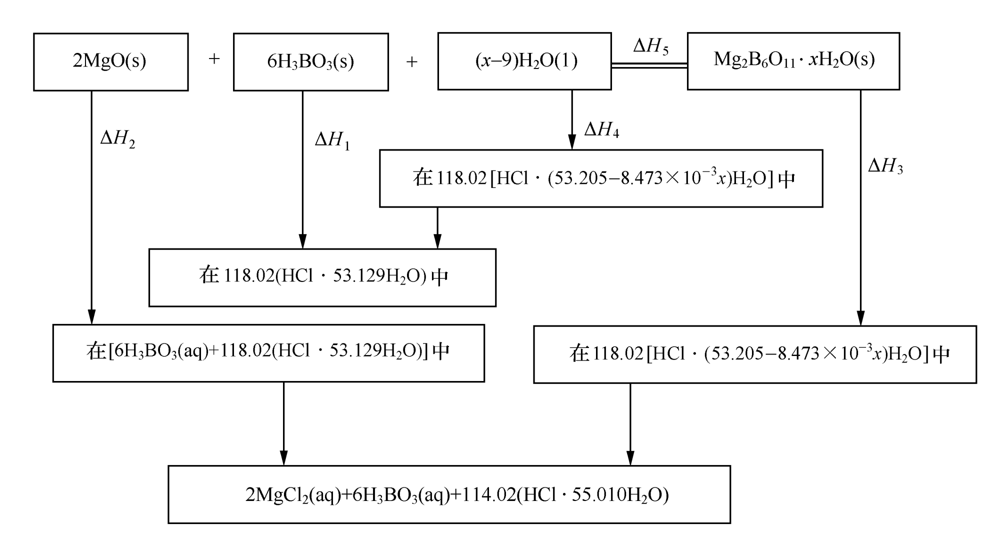
$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_6O_{10}\cdot 7H_2O, s, 298.15K)\\&=\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO, s, 298.15K)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K)\\&\quad+\Delta H_5-2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K)\\&=[(-601.70\pm0.30)+6\times(-1094.32\pm0.80)\\&\quad+(7.78\pm0.60)-2\times(-285.83\pm0.04)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\&=-(6588.18\pm4.85)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

对 $x=7.5$ 的 $MgB_6O_{10}\cdot 7.5H_2O$，有

$$\begin{aligned}\Delta H_5&=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_4-\Delta H_3\\&=[(130.98\pm0.48)+(-146.20\pm0.36)-(-0.03\pm0.01)\\&\quad-(-18.77\pm0.05)]kJ\cdot mol^{-1}\\&=(3.58\pm0.60)kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_6O_{10}\cdot 7.5H_2O,s,298.15K)\\
&=\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)\\
&\quad+\Delta H_5-1.5\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)\\
&=[(-601.70\pm0.30)+6\times(-1094.32\pm0.80)\\
&\quad+(3.38\pm0.60)-1.5\times(-285.83\pm0.04)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\
&=-(6735.29\pm4.85)kJ\cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

由表 8-5 知



由此，对 $x=15$ 的 $Mg_2B_6O_{11}\cdot 15H_2O$(多水硼镁石)，有

$$\begin{aligned}
\Delta H_5&=\Delta H_4+\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3\\
&=[(-0.16\pm0.01)+(130.98\pm0.48)+(-292.40\pm0.72)\\
&\quad-(-13.98\pm0.03)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\
&=-(147.60\pm0.87)kJ\cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&\Delta_f H_m^{\ominus}(多水硼镁石,s,298.15K)\\
&=2\Delta_f H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)\\
&\quad+6\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)+\Delta H_5\\
&=[2\times(-601.70\pm0.30)+6\times(-1094.32\pm0.80)\\
&\quad+6\times(-285.83\pm0.04)+(-147.60\pm0.87)]\ kJ\cdot mol^{-1}\\
&=-(9631.90\pm4.92)kJ\cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

对 $x=15$ 的 $Mg_2B_6O_{11}\cdot 15H_2O$(富水硼镁石)，有

$$\begin{aligned}
\Delta H_5&=\Delta H_4+\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3\\
&=[(-0.16\pm0.01)+(130.98\pm0.48)+(-292.40\pm0.72)\\
&\quad-(-19.40\pm0.06)]\ kJ\cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

$$= -(142.18 \pm 0.87)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{富水硼镁石},s,298.15K)$$
$$= 2\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K) + 6\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)$$
$$+ 6\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K) + \Delta H_5$$
$$= [2\times(-601.70\pm0.30) + 6\times(-1094.32\pm0.80)$$
$$+ 6\times(-285.83\pm0.04) + (-142.18\pm0.87)]\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -(9626.48\pm4.92)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

对 x=17 的 $Mg_2B_6O_{11} \cdot 17H_2O$，有

$$\Delta H_5 = \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$
$$= [(-0.16\pm0.01) + (130.98\pm0.48) + (-292.40\pm0.72)$$
$$- (54.52\pm0.12)]\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -(216.10\pm0.87)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(Mg_2B_6O_{11}\cdot 17H_2O,s,298.15K)$$
$$= 2\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K) + 6\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)$$
$$+ 6\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K) + \Delta H_5$$
$$= [2\times(-601.70\pm0.30) + 6\times(-1094.32\pm0.80)$$
$$+ 8\times(-285.83\pm0.04) + (-216.10\pm0.08)]\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$
$$= -(10\,272.06\pm4.85)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$$

表 8-9 列出了 8 种 $Mg_xB_yO_z \cdot nH_2O$(s)的标准摩尔生成焓。

表 8-9 水合硼酸镁的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$

试样编号	水合硼酸镁	结构式	$\Delta_f H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})
1	$MgB_2O_4\cdot 3H_2O$	$MgB_2O(OH)_6$	−2842.68±1.68
2	$MgB_4O_7\cdot 9H_2O$	$MgB_4O_5(OH)_4\cdot 7H_2O$	−5939.21±3.25
3	多水硼镁石	$MgB_3O_3(OH)_5\cdot 5H_2O$	−9631.90±4.92
4	富水硼镁石	$MgB_3O_3(OH)_5\cdot 5H_2O$	−9626.48±4.92
5	$Mg_2B_6O_{11}\cdot 17H_2O$	$MgB_3O_3(OH)_5\cdot 6H_2O$	−10272.06±4.93
6	$MgB_6O_{10}\cdot 6H_2O$	$MgB_6O_7(OH)_6\cdot 3H_2O$	−6294.70±4.85
7	$MgB_6O_{10}\cdot 7H_2O$	$MgB_6O_7(OH)_6\cdot 4H_2O$	−6588.78±4.85
8	$MgB_6O_{10}\cdot 7.5H_2O$	$MgB_6O_7(OH)_6\cdot 4.5H_2O$	−6735.29±4.85

例 2[69] 为求水合硼酸钙 $CaB_6O_{10}\cdot xH_2O$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta H_m^{\ominus}(CaB_6O_{10}\cdot xH_2O, s, 298.15K)$设计了表 8-10～表 8-12 所示的热化学循环。

表 8-10　求 $\Delta_f H_m^\ominus(CaB_6O_{10} \cdot xH_2O, 298.15K)$的热化学循环和量热实验的结果[a]

序号	反应	$\Delta_r H_m$/(kJ · mol^{-1})[b]	
1	$6H_3BO_3(s)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$	130.98±0.48	
2	$CaO(s)+6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $CaCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+116.02\ (HCl \cdot 54.053H_2O)$	−188.63±0.36	
3	$CaCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+116.02\ (HCl \cdot 54.053H_2O)$ ══ $CaB_6O_{10} \cdot xH_2O(s)+118.02[HCl \cdot (53.205-8.473 \cdot 10^{-3} \cdot x)H_2O]$	13.03±0.04[c]	21.60±0.06[d]
4	$118.02[HCl \cdot (53.205-8.473 \cdot 10^{-3} \cdot x)H_2O]$ ══ $(9-x)H_2O(l)+118.02(HCl \cdot 53.129H_2O)$	0.10±0.02[c]	0.07±0.01[d]
5	$CaO(s)+6\ H_3BO_3(s)$ ══ $CaB_6O_{10} \cdot xH_2O(s)+(9-x)H_2O(l)$	−44.52±0.60[c]	−35.98±0.60[d]

a　从反应 5 求此标准摩尔生成焓；
b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差；
c　$x=4$；
d　$x=5$。

表 8-11　求 $\Delta_f H_m^\ominus(Ca_2B_6O_{10} \cdot 9H_2O, 298.15K)$[a] 的热化学循环和量热实验结果

序号	反应	$\Delta_r H_m$/(kJ · mol^{-1})[b]
1	$6H_3BO_3(s)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$	130.98±0.48
2	$2CaO(s)+6H_3BO_3(aq)+118.02\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $2CaCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+114.02\ (HCl \cdot 55.010H_2O)$	−377.26±0.72
3	$2CaCl_2(aq)+6H_3BO_3(aq)+114.02\ (HCl \cdot 55.010H_2O)$ ══ $CaB_6O_{10} \cdot 9H_2O(s)+118.02[HCl \cdot 53.129H_2O]$	28.67±0.20
4	$2CaO(s)+6\ H_3BO_3(s)$ ══ $Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O(s)$	−217.61±0.89

a　由反应 4 求此标准摩尔生成焓；
b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-12　求 $\Delta_f H_m^\ominus(CaB_2O_4 \cdot xH_2O, 298.15K)$的热化学循环和量热实验的结果[a]

序号	反应	$\Delta_r H_m$/(kJ · mol^{-1})[b]
1	$2H_3BO_3(s)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $2H_3BO_3(aq)+39.34\ (HCl \cdot 53.129H_2O)$	43.66±0.16
2	$CaO(s)+2H_3BO_3(aq)+39.34(HCl \cdot 53.129H_2O)$ ══ $CaCl_2(aq)+2H_3BO_3(aq)+37.34\ (HCl \cdot 56.001H_2O)$	−188.63±0.36

续表

序号	反应	$\Delta H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$[b]	
3	$CaCl_2(aq)+2H_3BO_3(aq)+37.34(HCl\cdot 56.001H_2O)$ ══ $CaB_2O_4\cdot xH_2O(s)+39.34\{HCl\cdot[53.205-(2.542\cdot 10^{-2}x)]H_2O\}$	27.27±0.08[c]	15.91±0.07[d]
4	$39.34\{HCl\cdot[53.205-(2.542\cdot 10^{-2}x)]H_2O]\}+(x-3)H_2O(l)$ ══ $39.34(HCl\cdot 53.129H_2O)$	−0.02±0.01[c]	−0.06±0.01[d]
5	$CaO(s)+2H_3BO_3(s)+(x-3)H_2O(l$ ══ $CaB_2O_4\cdot xH_2O(s))$	−117.72±0.40[c]	−129.12±0.40[d]

a 通过反应5求此标准摩尔生成焓；
b 不确定度，2倍平均值的标准偏差；
c $x=4$；
d $x=6$。

表 8-13 (298.15±0.005)K 时 CaO(s)在(盐酸＋硼酸)混合水溶液中的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$
1	45.5	−188.38
2	41.5	−189.30
3	60.2	−189.21
4	66.1	−188.09
5	85.4	−188.16
6	120.3	−188.60
7	139.6	−188.65
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(188.63\pm 0.36)kJ\cdot mol^{-1}$[b]		

a m为试样质量；所用仪器为LKB精密热量计；HCl(aq)用量，每次$100.10cm^3$；
b 不确定度，2倍平均值的标准偏差。

表 8-14 (298.15±0.005)K 时水合硼酸钙在 $1.008mol\cdot dm^{-3}$ HCl 水溶液中的摩尔溶解焓 $\Delta_{sol}H_m$[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$	序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m/(kJ\cdot mol^{-1})$
$CaB_2O_4\cdot 4H_2O$			$CaB_2O_4\cdot 6H_2O$		
1	9.951	−27.28	1	11.750	−15.82
2	9.805	−27.31	2	11.855	−15.83
3	10.004	−27.14	3	11.945	−16.00
4	9.760	−27.27	4	11.620	−15.93
5	9.865	−27.37	5	11.660	−15.98
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(27.27\pm 0.08)kJ\cdot mol^{-1}$[b]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(15.91\pm 0.07)kJ\cdot mol^{-1}$[b]		

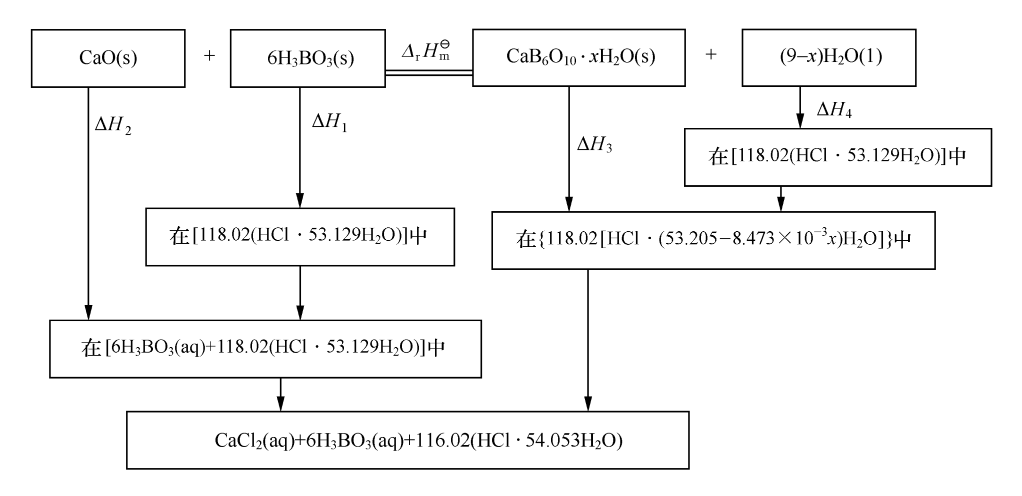
续表

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})	序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ·mol^{-1})
	$CaB_6O_{10}\cdot 4H_2O$			$MgB_6O_{10}\cdot 5H_2O$	
1	5.750	−13.09	1	5.910	−21.65
2	5.470	−13.04	2	5.960	−21.65
3	5.460	−13.02	3	5.910	−21.62
4	5.610	−12.96	4	5.870	−21.49
5	5.625	−13.05	5	5.800	−21.58
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(13.03\pm0.04)$ kJ·mol^{-1} [b]			$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(21.60\pm0.06)$ kJ·mol^{-1} [b]		
	$Ca_2B_6O_{11}\cdot 9H_2O$				
1	8.061	−28.64			
2	7.960	−28.63			
3	8.080	−28.78			
4	8.090	−28.78			
5	7.882	−28.51			
$\langle\Delta_{sol}H_m\rangle=-(28.67\pm0.10)$ kJ·mol^{-1} [b]					

a　m 为试样质量；所用仪器为低温型 Calvet 微热量计；HCl(aq) 用量，每次 1.95cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

由表 8-10 易知



据此，对 $x=4$ 的 $CaB_6O_{10}\cdot 4H_2O$，由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_4 - \Delta H_3$$

$$= [(130.98\pm0.48) + (-188.63\pm0.36) - (-0.10\pm0.02)$$

$$-(-13.03\pm0.04)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$=-(44.52\pm0.60)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

结合文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CaO},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})=-(634.92\pm0.90)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [70]
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_3BO_3},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})=-(1094.8\pm0.8)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [70]
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O},\mathrm{l},298.15\mathrm{K})=-(285.83\pm0.04)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [70]

由热化学原理得

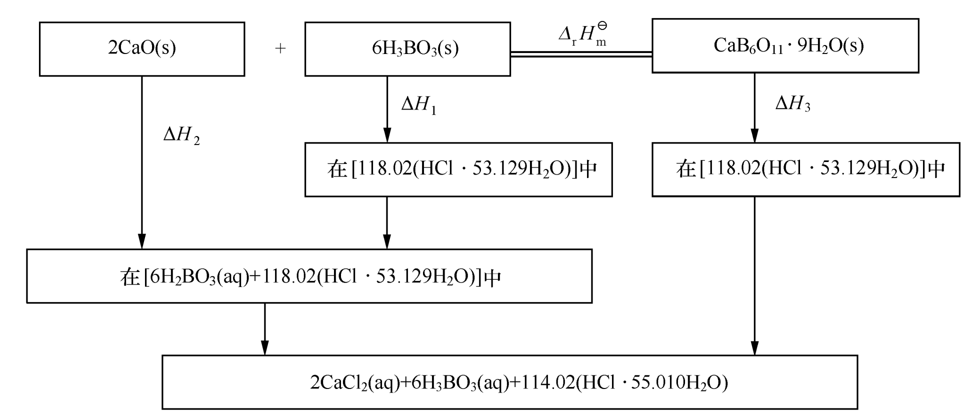
$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CaB_6O_{10}\cdot4H_2O},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})\\&=\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CaO},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})+6\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_3BO_3},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})\\&\quad+\Delta_r H_m^{\ominus}-5\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O},\mathrm{l},298.15\mathrm{K})\\&=[(-634.92\pm0.90)+6\times(-1094.8\pm0.80)\\&\quad+(-44.52\pm0.60)-5\times(-285.83\pm0.04)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\&=-(5819.09\pm4.92)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

对 $x=5$ 的 $\mathrm{CaB_6O_{10}\cdot5H_2O}$，同理有

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus}&=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_4-\Delta H_3\\&=[(130.98\pm0.48)+(-188.63\pm0.36)\\&\quad-(-0.07\pm0.01)-(-21.60\pm0.06)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\&=-(35.98\pm0.60)\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CaB_6O_{10}\cdot5H_2O},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})\\&=\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{CaO},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})+6\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_3BO_3},\mathrm{s},298.15\mathrm{K})\\&\quad+\Delta_r H_m^{\ominus}-4\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O},\mathrm{l},298.15\mathrm{K})\\&=[(-634.92\pm0.90)+6\times(-1094.8\pm0.80)+(-35.98\pm0.60)\\&\quad-4\times(-285.83\pm0.04)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\&=-(6096.38\pm4.92)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

由表 2 知



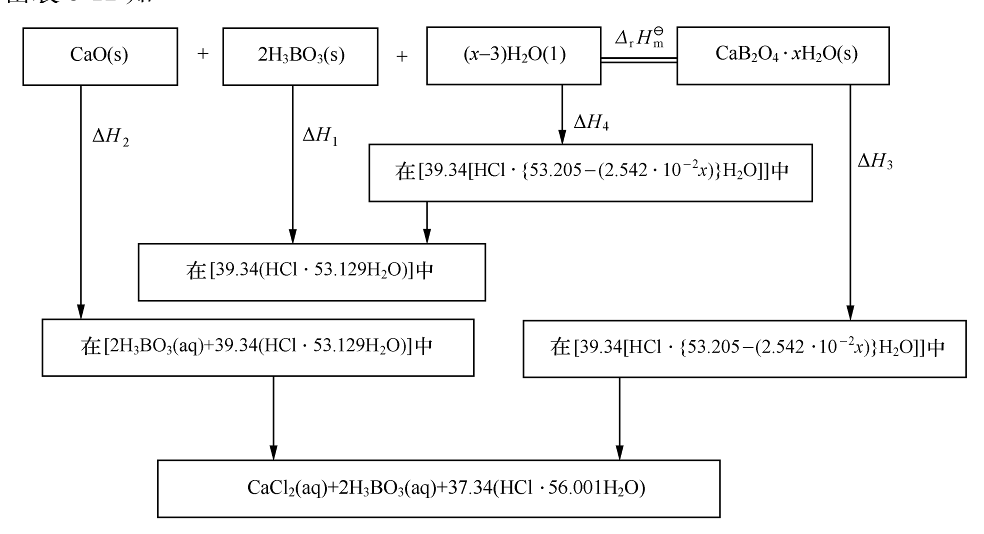
据此，由 Hess 定律知

$$\Delta H_m^{\ominus} = \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_4 - \Delta H_3$$
$$= [(130.98 \pm 0.48) + (-377.26 \pm 0.72) - (-28.67 \pm 0.20)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(217.61 \pm 0.89)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由热力学原理得

$$\Delta H_m^{\ominus}(CaB_6O_{10} \cdot 9H_2O, s, 298.15K)$$
$$= 2\Delta H_m^{\ominus}(CaO, s, 298.15K) + 6\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K) + \Delta H_m^{\ominus}$$
$$= [2 \times (-634.92 \pm 0.90) + 6 \times (-1094.8 \pm 0.80) + (-217.61 \pm 0.89)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(8056.25 \pm 5.20)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由表 8-12 知



由此，对 $x=4$ 的 $CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$，由 Hess 定律知

$$\Delta H_m^{\ominus} = \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3$$
$$= [(-0.02 \pm 0.01) + (43.66 \pm 0.16) + (-188.63 \pm 0.36) - (-27.27 \pm 0.08)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(117.72 \pm 0.40)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由热力学原理得

$$\Delta H_m^{\ominus}(CaB_2O_4 \cdot 4H_2O, s, 298.15K)$$
$$= \Delta H_m^{\ominus}(CaO, s, 298.15K) + 2\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K) + \Delta H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) + \Delta H_m^{\ominus}$$
$$= [(-634.92 \pm 0.90) + 2(-1094.8 \pm 0.80) + (-285.83 \pm 0.04) + (-117.72 \pm 0.40)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(3228.07 \pm 1.88)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对 $x=6$ 的 $CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$，同理有

$$\begin{aligned}\Delta H_m^{\ominus} &= \Delta H_4 + \Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 \\ &= [(-0.06 \pm 0.01) + (43.66 \pm 0.16) + (-188.63 \pm 0.36) \\ &\quad - (-15.91 \pm 0.07)]\ kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(129.12 \pm 0.40)\ kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

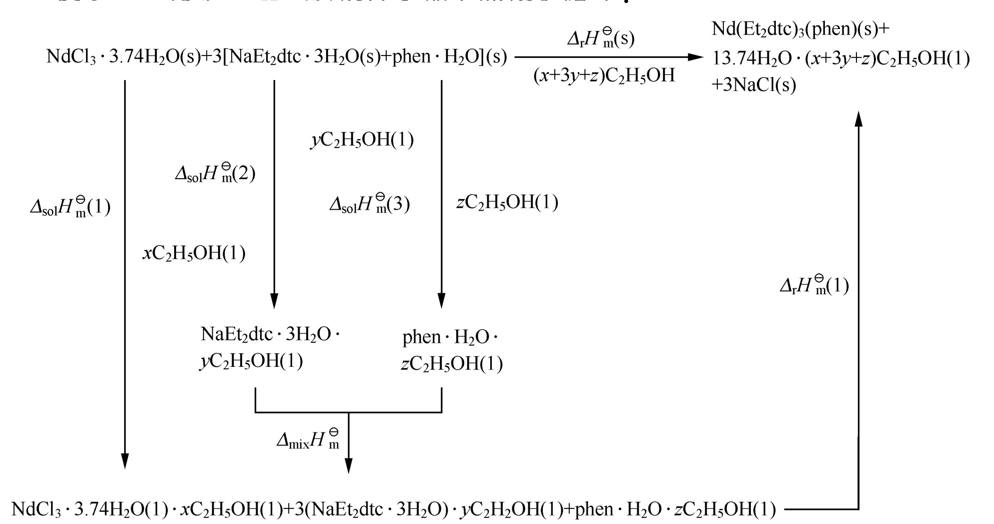
$$\begin{aligned}&\Delta H_m^{\ominus}(CaB_2O_4 \cdot 6H_2O, s, 298.15K) \\ &= \Delta H_m^{\ominus}(CaO, s, 298.15K) + 2\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3, s, 298.15K) \\ &\quad + 3\Delta H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) + \Delta H_m^{\ominus} \\ &= [(-634.92 \pm 0.90) + 2 \times (-1094.8 \pm 0.80) \\ &\quad + 3 \times (-285.83 \pm 0.04) + (-129.12 \pm 0.40)]\ kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(3811.13 \pm 1.88)\ kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

表 8-15 列出了 7 种水合硼酸钙盐的标准摩尔生成焓。

表 8-15　298.15K 时水合硼酸钙盐的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\ominus}$

试样编号	水合硼酸钙盐	结构式	$\Delta_f H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$CaB_6O_{10} \cdot 4H_2O$	$CaB_6O_9(OH)_2 \cdot 3H_2O$	−5819.09±4.92
2	$CaB_6O_{10} \cdot 5H_2O$	$Ca[B_5O_8(OH)_4 \cdot B(OH)_3] \cdot 3H_2O$	−6096.38±4.92
3	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	$CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	−6939.58±5.02
4	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 9H_2O$	$CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 2H_2O$	−8056.25±5.20
5	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 13H_2O$	$CaB_3O_3(OH)_5 \cdot 4H_2O$	−9294.34±7.20
6	$CaB_2O_4 \cdot 4H_2O$	$Ca[B(OH)_4]_2$	−3228.07±1.88
7	$CaB_2O_4 \cdot 6H_2O$	$Ca[B(OH)_3]_2 \cdot 2H_2O$	−3811.13±1.88

例 3[71]　为求 $\Delta H_m^{\ominus}(s)$ 设计了如下热化学循环：



用量热法测得了如表 8-16 和表 8-17 所示的实验数据。

表 8-16　298.15K 时 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(1)$、$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(2)$和 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(3)$的实验值

序号	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(1)$ /(kJ · mol^{-1})	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(2)$ /(kJ · mol^{-1})	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(3)$ /(kJ · mol^{-1})
1	76.36	−4366.715	−18.184	36.07	7935.321	49.566	31.71	3351.540	20.950
2	76.36	−4214.647	−17.550	36.02	7916.679	49.518	31.77	3393.602	21.173
3	76.36	−4290.479	−17.866	36.09	8010.432	50.007	31.76	3343.271	20.866
4	76.35	−4330.569	−18.035	36.02	7911.509	49.485	31.73	3356.008	20.965
5	76.35	−4298.969	−17.904	36.05	7968.605	49.801	31.68	3315.208	20.746
6	76.36	−4275.816	−17.805	36.04	7972.883	49.842	31.73	3379.615	21.123
平均			−17.890±0.096			49.703±0.094			20.970±0.071

表 8-17　298.15K 时 $\Delta_{mix}H_m^{\ominus}$ 和 $\Delta_r H_m^{\ominus}(1)$的实验值

序号	Q_1/mJ	$\Delta_{mix}H_m^{\ominus}$/(kJ · mol^{-1})	Q_2/mJ	$\Delta_r H_m^{\ominus}(1)$/(kJ · mol^{-1})
1	73.360	9.170	−98.895	−12.362
2	74.266	9.283	−99.370	−12.421
3	72.746	9.093	−96.949	−12.119
4	73.096	9.137	−97.820	−12.228
5	74.097	9.262	−97.568	−12.196
6	71.842	8.980	−98.524	−12.316
平均	72.234±0.401	9.154±0.050	−98.188±0.403	−12.274±0.050

据此，由 Hess 定律知

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^{\ominus}(s) &= \Delta_{sol}H_m^{\ominus}(1) + 3\Delta_{sol}H_m^{\ominus}(2) + \Delta_{sol}H_m^{\ominus}(3) + \Delta_{mix}H_m^{\ominus} + \Delta_r H_m^{\ominus}(1)\\ &= [(-17.890\pm0.096) + 3\times(49.703\pm0.094) + (20.970\pm0.071)\\ &\quad + (9.154\pm0.050) + (-12.274\pm0.050)]\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &= (149.069\pm0.314)\,\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

例 4[72]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}\{Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O(s)\}$，须知热化学反应

$$2Mg(s) + 2H_3BO_3(s) \xrightarrow{\Delta_r H_m^{\ominus}} Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O(s) + H_2O(l)$$

的反应焓 $\Delta_r H_m^{\ominus}$。为此，设计了热化学循环，测定了 298.15K 下 H_3BO_3(s)在 HCl 水溶液中和 MgO(s)在(盐酸＋硼酸)混合水溶液中的溶解焓和反应焓，结果如表 8-18和表 8-19 所示。

表 8-18 设计的热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$yH_3BO_3(s)+p(HCl \cdot mH_2O)═══yH_3BO_3(aq)+p(HCl \cdot mH_2O)$	43.66±0.16
2	$xMgO(s)+yH_3BO_3(aq)+p(HCl \cdot mH_2O)═══$ $xMgCl_2(aq)+yH_3BO_3(aq)+p-2x\left(HCl \cdot \frac{x+p \cdot m}{p-2x}H_2O\right)$	−292.4±0.72
3	$xMgCl_2(aq)+yH_3BO_3(aq)+p-2x\left(HCl \cdot \frac{x+p \cdot m}{p-2x}H_2O\right)═══$ $Mg_x[B_yO_z(OH)_2 \cdot nH_2O(s)+p\left(HCl \cdot \frac{\left[(p-2x)\frac{x+pm}{p-2x}\right]-1}{p}H_2O\right)═══$ 右 $\xrightarrow{-169.91\pm0.04}$ 左 　左 $\xrightarrow{-169.91\pm0.44}$ 右	169.91±0.44
4	$p\left(HCl \cdot \frac{\left[(p-2x)\frac{x+pm}{p-2x}\right]-1}{p}H_2O\right)═══p(HCl \cdot mH_2O)+nH_2O(l)$	0.02±0.01
5	$xMgO(s)+y\ H_3BO_3(s)═══Mg_x[B_yO_z(OH)_2 \cdot nH_2O(s)+nH_2O(l)]$	−78.81±0.86

表 8-19 在 298.15K 时 M=186.22 的 $Mg_2[B_2O_4(OH)_2] \cdot H_2O(s)$ 在 D=1.0168g · cm^{-3},C=0.9764mol · L^{-1} HCl 水溶液中的溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	4.07	−169.58
2	3.98	−170.52
3	3.95	−169.34
4	4.06	−169.83
5	3.96	−170.28
平均	m_B=4.00	−169.91±0.44[b]

a 每次实验,HCl(aq)用量为 2mL;

b $2\left(\frac{x\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}\right)$。

表 8-18 中

$$m=\frac{[(2D-2\times10^{-3}C\times36.5)/18]}{2\times10^{-3}C}$$

$$=\frac{\left[\frac{\left(2cm^3\times1.0168g \cdot cm^{-3}-2cm^{-3}\times10^{-3}\times0.9764mol \cdot cm^{-3}\times\frac{36.58}{1mol}\right)}{18g \cdot mol^{-1}}\right]}{2cm^3\times10^{-3}\times0.9764mol \cdot cm^{-3}}$$

$$=55.826$$

$$p=\frac{2\times 0.001\times C}{\dfrac{m_B}{M}}=2\text{cm}^3\times(10^{-3}\times 0.9764)\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\Bigg/\left[\frac{\left(\dfrac{4.00}{1000}\right)\text{g}}{186.22\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right]=90.912$$

$x=2$

$y=2$

$z=4$

$n=1$

$$\frac{\left[(p-2x)\dfrac{x+p\cdot m}{p-2x}\right]-1}{p}=\frac{x+p\cdot m-n}{p}=\frac{2+90.912\times 55.826-1}{90.912}=55.837$$

$$\frac{x+pm}{p-2x}=\frac{2+90.912\times 55.826}{90.912-2\times 2}=58.418$$

$$p-2x=90.912-2\times 2=86.912$$

表8-19中 $\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$ 数据,由计算器程序

```
Mode 3
2ndF sci exe
(−169.58)DT
(−170.52)DT
(−169.34)DT
(−169.83)DT
(−170.28)DT
2ndF x̄ exe
2 ndF xσn−1 exe
```

处理,得

$$\bar{x}=-169.91$$

$$2\left(\frac{x\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}\right)=2\sqrt{\frac{\sum(x_i-\bar{x})^2}{n(n-1)}}=0.44$$

于是有

$$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}=(-169.91\pm 0.44)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

因

反应(1)+反应(2)+反应(3)+反应(4)=反应(5)

故

$$\begin{aligned}\Delta H_m^{\ominus}(5) &= \Delta H_m^{\ominus}(1)+\Delta H_m^{\ominus}(2)+\Delta H_m^{\ominus}(3)+\Delta H_m^{\ominus}(4)\\ &=[(43.66\pm0.16)+(-292.4\pm0.72)+(169.91\pm0.44)\\ &\quad+(0.02\pm0.01)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &=\left[-78.81\pm\sqrt{(0.16)^2+(0.72)^2+(0.44)^2+(0.01)^2}\right]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &=-(78.81\pm0.86)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

于是，由

$$2MgO(s)+2H_3BO_3(s)\xlongequal{\Delta H_m^{\ominus}(5)=-(78.81\pm0.86)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}}Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O(s)+H_2O(l)$$

$\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s)=-(601.60\pm0.30)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$[70]

$\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s)=-(1094.8\pm0.8)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$[70]

$\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l)=-(285.83\pm0.04)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$[70]

知

$$\begin{aligned}&\Delta H_m^{\ominus}\{Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O,s\}\\ &=2\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s)+2\Delta H_m^{\ominus}[H_3BO_3,s+\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s)\\ &\quad+\Delta H_m^{\ominus}(5)-\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l)]\\ &=[2\times(-601.60\pm0.30)+2\times[-(1094.8\pm0.80)]+(-78.81\pm0.86)\\ &\quad-[-(285.83\pm0.040)]]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &=\left(-3185.78\pm\sqrt{2\times2\times0.3\times0.3+2\times2\times0.8\times0.8+0.86\times0.86+0.04\times0.04}\right)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &=-(3185.78\pm1.91)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

例 5[73]　为求 $\Delta H_m^{\ominus}(4)$设计了如表 8-20 所示的热化学循环。

表 8-20　设计的热化学循环和 298.15K 时量热实验的 $\Delta H_m^{\ominus}$

序号	反应	$\Delta H_m^{\ominus}/(\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}})$
1	$GdCl_3\cdot4.63H_2O(s)+xC_2H_5OH(l)$ ══ $(GdCl_3\cdot4.63H_2O)\cdot xC_2H_5OH(l)$	-22.299 ± 0.096
2	$(C_2H_5)_2NCS_2NH_2(C_2H_5)_2(s)+yC_2H_5OH(l)$ ══ $[(C_2H_5)_2NCS_2NH_2(C_2H_5)_2]+yC_2H_5OH(l)$	50.280 ± 0.151
3	$4[(C_2H_5)_2NCS_2NH_2(C_2H_5)_2]\cdot yC_2H_5OH(l)+(GdCl_3\cdot3.75H_2O)\cdot xC_2H_5OH(l)$ ══ $NH_2(C_2H_5)_2[Gd((C_2H_5)_2NCS_2)_4](s)+3[NH_2(C_2H_5)_2Cl]\cdot(x+y-z)C_2H_5OH(l)+4.63H_2O\cdot zC_2H_5OH(l)$	-10.939 ± 0.046
4	$4[(C_2H_5)_2NCS_2NH_2(C_2H_5)_2](s)+GdCl_3\cdot4.63H_2O(s)+(x+y)C_2H_5OH(l)$ ══ $NH_2(C_2H_5)_2[Gd((C_2H_5)_2NCS_2)_4](s)+3[NH_2(C_2H_5)_2Cl]\cdot(x+y-z)C_2H_5OH(l)+4.63H_2O\cdot zC_2H_5OH(l)$	167.882 ± 0.613

测得了如表 8-21～表 8-23 所示的相应焓值。

表 8-21　298.15K 时 $GdCl_3 \cdot 4.63H_2O$ 在无水乙醇(浓度 c=0.0400mol·L^{-1})中的摩尔溶解焓

序号	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{sol}H_m^\ominus(1)$/(kJ·$mol^{-1}$)
1	83.32	−5374.383	−22.384
2	83.32	−5283.494	−22.005
3	83.28	−5318.801	−22.162
4	83.28	−5415.149	−22.564
5	83.30	−5326.451	−22.189
6	83.30	−5398.974	−22.491
平均			−22.299±0.096

表 8-22　298.15K 时 D-DDC 在无水乙醇(浓度 c=0.0200mol·L^{-1})中的摩尔溶解焓

序号	m/mg	Q/mJ	$\Delta_{sol}H_m^\ominus(2)$/(kJ·$mol^{-1}$)
1	35.25	70902.978	49.862
2	35.24	7952.067	50.186
3	35.31	7997.799	50.374
4	35.28	8012.162	50.508
5	35.24	7919.752	49.982
平均			−50.280±0.151

表 8-23　298.15K 时氯化钆醇化物在无水乙醇中的稀释热（Q_1），配体醇化物在无水乙醇中的稀释热(Q_2)和液相反应焓变

序号	Q_1/mJ	Q_2/mJ	Q_3/mJ	$\Delta_r H_m^\ominus(3)$/(kJ·mol^{-1})
1	−161.951	173.161	−87.165	−10.896
2	−160.280	172.443	−86.908	−10.864
3	−163.992	171.783	−88.743	−11.093
4	−159.708	175.730	−86.487	−10.811
5	−162.320	174.205	−88.067	−11.008
6	−158.119	172.374	−87.681	−10.961
平均	−161.062±0.939	173.283±0.652	−87.509±0.368	−10.939±0.046

据此,由 Hess 定律知

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(4) &= \Delta_{sol}H_m^\ominus(1)+4\Delta_{sol}H_m^\ominus(2)+\Delta_r H_m^\ominus(3)\\ &=[(-22.299\pm0.096)+4\times(50.280\pm0.151)\\ &\quad+(-10.939\pm0.046)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ &=(167.882\pm0.613)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

例 6[74]　为求 $\Delta_f H_m^\ominus(CsB_5O_8\cdot4H_2O, 298.15K)$设计了如表 8-24 所示的热化学循环。

表 8-24　设计的热化学循环和 298.15K 时量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$CsB_5O_8 \cdot 4H_2O(s) + p(HCl \cdot mH_2O) = Cs^+(aq) + Cl^-(aq) + 5H_3BO_3(aq) + (p-1)(HCl \cdot wH_2O)$	78.90±0.10
2	$5H_3BO_3(aq) + (p-1)(HCl \cdot wH_2O) = 5H_3BO_3(s) + (p-1)(HCl \cdot wH_2O)$	−109.15±0.40
3	$Cs^+(aq) + Cl^-(aq) + 5H_3BO_3(aq) + (p-1)(HCl \cdot wH_2O) = CsCl(s) + 5H_3BO_3(aq) + (p-1)(HCl \cdot wH_2O)$	−16.26±0.14
4	$120.03(HCl \cdot wH_2O) = 120.03(HCl \cdot 55.826H_2O) + 53.270H_2O(l)$	1.05±0.04
5	$1/2H_2(g) + 1/2Cl_2(g) + wH_2O(l) = HCl \cdot wH_2O$	−165.45±0.10
6	$CsCl(s) = Cs(s) + 1/2Cl_2(g)$	443.04±0.08
7	$5H_3BO_3(s) = 5B(s) + 15/2H_2(g) + 15/2O_2(g)$	5471.65±0.3
8	$3H_2(g) + 3/2O_2(g) = 3H_2O(l)$	−857.49±0.18
9	$CsB_5O_8 \cdot 4H_2O(s) = Cs(s) + 5B(s) + 4H_2(g) + 6O_2(g)$	4846.29±0.58

测得 CsCl 在($HCl + H_3BO_3$)(aq)中的溶解焓 ΔH_3 和 $CsB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 在 $0.9764mol \cdot dm^{-3}$ HCl(aq)中的溶解焓 ΔH_1，结果如表 8-25 和表 8-26 所示。

表 8-25　298.15K 时 CsCl 在($HCl + H_3BO_3$)(aq)中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	3.10	16.26
2	3.02	16.32
3	3.06	16.00
4	2.96	16.28
5	3.04	16.43
平均		16.26±0.14[b]

a　HCl (aq)用量，每次 2.00cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-26　298.15K 时 $CsB_5O_8 \cdot 4H_2O$ 在 $0.9764mol \cdot dm^{-3}$ HCl(aq)中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	6.32	78.97
2	6.18	79.04
3	6.06	78.80
4	6.30	78.79
5	6.42	78.91
平均		78.90±0.10[b]

a　HCl (aq)用量，每次 2.00cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-24 中

$$m=\frac{[(2D-2\times10^{-3}C\times36.5)/18]}{2\times10^{-3}C}$$

$$=\frac{\left[\left(2\text{cm}^3\times1.0168\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}-2\text{cm}^{-3}\times10^{-3}\times0.9764\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}\times\frac{36.58}{1\text{mol}}\right)\Big/18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}\right]}{2\text{cm}^3\times10^{-3}\times0.9764\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}}$$

$$=55.826$$

$$p=\frac{2\times0.001\times C}{\frac{m_B}{M}}=2\text{cm}^3\times(10^{-3}\times0.9764)\text{md}\cdot\text{cm}^{-3}\Bigg/\left[\frac{\left(\frac{6.30}{1000}\right)\text{g}}{387.04\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}\right]=120.03$$

$$120.03\times55.826-3=119.03\cdot w,\quad w=56.270$$

因反应(9)$=\sum_{n=1}^{8}$反应(n),故

$$\Delta H_m^\ominus(9)$$
$$=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4+\Delta H_5+\Delta H_6+\Delta H_7+\Delta H_8$$
$$=[(78.90\pm0.10)+(-109.15\pm0.40)+(-16.26\pm0.14)$$
$$+(1.05\pm0.04)+(-165.45\pm0.10)+(443.04\pm0.08)$$
$$+(5471.65\pm0.30)+(-857.49\pm0.18)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=[4846.29\pm\sqrt{(0.10)^2+(0.40)^2+(0.14)^2+(0.04)^2+(0.10)^2+(0.08)^2+(0.30)^2+(0.18)^2}]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=(4846.29\pm0.58)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对反应(9),由热力学原理知

$$\Delta H_m^\ominus(\text{CsB}_5\text{O}_8\cdot4\text{H}_2\text{O},\text{s},298.15\text{K})+\Delta H_m^\ominus(9)=0$$
$$\Delta H_m^\ominus(\text{CsB}_5\text{O}_8\cdot4\text{H}_2\text{O},\text{s},298.15\text{K})=-\Delta H_m^\ominus(9)$$
$$=-(4846.29\pm0.58)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由反应

$$\text{CsB}_5\text{O}_8\cdot4\text{H}_2\text{O(s)}=\!=\!=\text{CsB}_5\text{O}_6(\text{OH})_4\cdot2\text{H}_2\text{O(s)}$$
$$=\!=\!=\text{Cs(aq)}+\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4^-(\text{aq})+2\text{H}_2\text{O(l)}$$

和文献数据

$\Delta H_m^\ominus[\text{B}_5\text{O}_6(\text{OH})_4]^-,\text{aq},298.15\text{K}=-3989.97\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[75]

$\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O},\text{l},298.15\text{K})=-290.42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[75]

$\Delta H_m^\ominus(\text{Cs},\text{aq},298.15\text{K})=-258.28\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$[76]

借助基团贡献法知

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K]$$
$$= [(-258.28) + (-3989.97) + (-290.42)]\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= -4829.09 kJ \cdot mol^{-1}$$

该值与量热法所得值 $\Delta_f H_m^{\ominus}[CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] = -4846.29 kJ \cdot mol^{-1}$ 相差

$$\frac{-4846.29-(-4829.09)}{-4846.29} = 0.355\%$$

由

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(Cs, aq, 298.15K) = -292.02 kJ \cdot mol^{-1}$$ [76]

$$\Delta_f G_m^{\ominus}[B_5O_6(OH)_4^-, aq, 298.15K = -3621.73 kJ \cdot mol^{-1}$$ [75]

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -237.28 kJ \cdot mol^{-1}$$ [76]

借助基团贡献法,得

$$\Delta_f G_m^{\ominus}(CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K)$$
$$= [(-292.02) + (-3621.73) + 2(-237.28)]\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= -4388.31 kJ \cdot mol^{-1}$$

由反应和文献数据

$$Cs(s) + 5B(s) + 4H_2O(g) + 6O_2(g) \overline{\overline{\quad}} CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O(s)$$

$$S_m^{\ominus}(Cs, s, 298.15K) = 85.23\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$ [76]

$$S_m^{\ominus}(B, s, 298.15K) = 5.86\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$ [76]

$$S_m^{\ominus}(H_2, g, 298.15K) = 130.684\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$ [76]

$$S_m^{\ominus}(O_2, g, 298.15K) = 205.138\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$ [76]

知

$$\Delta S_m^{\ominus}(CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K)$$
$$= S_m^{\ominus}(CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K)$$
$$-[S_m^{\ominus}(Cs, s, 298.15K) + 5S_m^{\ominus}(B, s, 298.15K) + 4S_m^{\ominus}(H_2, g, 298.15K)$$
$$+ 6S_m^{\ominus}(O_2, g, 298.15K)]$$

$$S_m^{\ominus}(CsB_5O_6(OH)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K)$$
$$= [-153607 + (85.23 + 5 \times 5.86 + 4 \times 130.684 + 6 \times 205.138)]\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$
$$= 332.02\ J \cdot mol^{-1} K^{-1}$$

例 7[77]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}(2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O, s, 298.15K)$设计了如表 8-27 所示的热化学循环。

表 8-27　求 $\Delta_r H_m^\ominus$(2MgO·B_2O_3·H_2O, s, 298.15K)热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})
1	$2H_3BO_3(s) + p(HCl \cdot mH_2O) = 2H_3BO_3(aq) + p(HCl \cdot mH_2O)$	45.20±0.34
2	$2MgO(s) + 2H_3BO_3(aq) + p(HCl \cdot mH_2O) = 2MgCl_2(aq) + 2H_3BO_3(aq) + 999.936(HCl \cdot 17.648H_2O)$	−297.00±0.36
3	$2MgCl_2(aq) + 2H_3BO_3(aq) + 999.936(HCl \cdot 17.648H_2O) = Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O(s) + 1003.936(HCl \cdot 17.648H_2O)$	−188.54±0.38
4	$1003.936(HCl \cdot 17.578H_2O) = 1003.936(HCl \cdot 17.576H_2O) + 2H_2O(l)$	0.04±0.01
5	$2MgO(s) + 2H_3BO_3(s) = Mg_2B_2O_5 \cdot H_2O(s) + 2H_2O(l)$	−63.22±0.62

测定了表 8-28～表 8-30 所示的熔解焓 $\Delta_{sol} H_m^\ominus(1)$、$\Delta_{sol} H_m^\ominus(2)$、$\Delta_{sol} H_m^\ominus(3)$。

表 8-28　298.15K 时 H_3BO_3(s)在 2.9842mol·dm^{-3} HCl(aq)中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H_m$/(kJ·mol^{-1})
1	5.94	22.60
2	6.26	22.81
3	6.14	22.73
4	6.15	22.32
5	6.17	22.53
平均		22.60±0.17[b]

a　HCl (aq)用量，每次 2.00cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-29　298.15K 时 MgO(s)在($HCl+H_3BO_3$)混合水溶液中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H_m$/(kJ·mol^{-1})
1	1.40	−148.19
2	1.49	−148.44
3	1.47	−148.71
4	1.46	−148.52
5	1.44	−148.64
平均		−148.50±0.18[b]

a　HCl (aq)用量，每次 2.00cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-30　298.15K 时 $2MgO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ 在 2.9842mol · dm^{-3} HCl(aq)中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol}H_m$/(kJ · mol^{-1})
1	1.00	−188.36
2	1.04	−189.08
3	1.08	−188.74
4	1.03	−187.94
5	1.04	−188.56
平均		−188.54±0.38[b]

a　HCl (aq)用量,每次 2.00cm^3;

b　不确定度,2 倍平均值的标准偏差。

表 8-27 中

$$p=\frac{2\times 0.001\times C}{\frac{m_B}{M}}=2cm^3\times 10^{-3}\times 2.9842mol\cdot cm^{-3}\Big/\left[\frac{\left(\frac{1.00}{1000}\right)g}{168.26g\cdot mol^{-1}}\right]$$

$$=1003.936$$

$$m=\frac{\left[(2D-2\times 10^{-3}C\times 36.5)/18\right]}{2}\times 10^{-3}C$$

$$=\frac{\left[\left(2cm^3\times 1.053g\cdot cm^{-3}-2cm^{-3}\times 10^{-3}\times 2.9842mol\cdot cm^{-3}\times\frac{36.5g}{1mol}\right)/18g\cdot mol^{-1}\right]}{2cm^3\times 10^{-3}\times 2.9842mol\cdot cm^{-3}}$$

$$=17.576$$

$$\Delta_{lil}H_m^{\ominus}=-(0.04\pm 0.01)kJ\cdot mol^{-1}$$ [68]

由反应(5)= $\sum_{n=1}^{8}$ 反应(n)知

$$\Delta H_5(9)=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta_{lil}H_m^{\ominus}(4)=-(63.22\pm 0.62)kJ\cdot mol^{-1}$$

依据文献数据由反应

$$\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K)=-(601.60\pm 0.30)kJ\cdot mol^{-1}$$ [68]

$$\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)=-(1094.8\pm 0.8)kJ\cdot mol^{-1}$$ [68]

$$\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)=-(285.830\pm 0.040)kJ\cdot mol^{-1}$$ [68]

及热力学原理知

$$\Delta H_m^{\ominus}(Mg_2B_2O_5\cdot H_2O,s,298.15K)$$
$$=2\Delta H_m^{\ominus}(MgO,s,298.15K)+2\Delta H_m^{\ominus}(H_3BO_3,s,298.15K)$$
$$+\Delta H_5-2\Delta H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)$$
$$=[2\times(-601.60\pm 0.30)+2\times(-1094.8\pm 0.8)+(-63.22\pm 0.62)$$
$$-2\times(-285.830\pm 0.040)]kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-(2884.36 \pm 1.82)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 8[78]　为求 $\Delta_f H_m^\ominus$(β-2MgO · 3B$_2$O$_3$ · 17H$_2$O，s，298.15K)设计了如表 8-31所示的热化学循环。

表 8-31　求 $\Delta_f H_m^\ominus$(β-2MgO · 3B$_2$O$_3$ · 17H$_2$O，s，298.15K)热化学循环和量热实验的结果

序号	反应	$\Delta_r H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
1	$y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(s)} + p(\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O}) = y\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)} + p(\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O})$	130.98±0.48
2	$2\text{MgO(s)} + 6\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)} + p(\text{HCl} \cdot m\text{H}_2\text{O}) = 2\text{MgCl}_2\text{(aq)} + 6\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)} + 234.276(\text{HCl} \cdot 55.505\text{H}_2\text{O})$	−292.40±0.72
3	$2\text{MgCl}_2\text{(aq)} + 6\text{H}_3\text{BO}_3\text{(aq)} + 234.276(\text{HCl} \cdot 55.505\text{H}_2\text{O}) = 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O(s)} + 238.276(\text{HCl} \cdot 54.527\text{H}_2\text{O})$	−36.17±0.06
4	$238.276(\text{HCl} \cdot 54.527\text{H}_2\text{O}) + 8\text{H}_2\text{O} = 238.276(\text{HCl} \cdot 54.561\text{H}_2\text{O})$	−0.16±0.01
5	$2\text{MgO(s)} + 6\text{H}_3\text{BO}_3\text{(s)} + 8\text{H}_2\text{O (l)} = 2\text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O(s)}$	−197.75±0.87

测定了如表 8-32 所示的熔解焓 ΔH_3。

表 8-32　298.15K 时 β-2MgO · 3B$_2$O$_3$ · 17H$_2$O 在 1.008mol · dm^{-3} HCl(aq)中的摩尔溶解焓[a]

序号	m/mg	$\Delta_{sol} H_m$/(kJ · mol^{-1})
1	4.94	36.18
2	4.93	36.09
3	5.0−3	36.18
4	5.04	36.14
5	4.98	36.26
平均		36.17±0.06[b]

a　HCl (aq)用量，每次 2.00cm^3；

b　不确定度，2 倍平均值的标准偏差。

表 8-31 中

$$p = \frac{2 \times 0.001 \times C}{\frac{m_B}{M}} = 2\text{cm}^3 \times (10^{-3} \times 1)\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \Bigg/ \left[\frac{\left(\frac{5.00}{1000}\right)\text{g}}{595.75\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \right]$$

$$= 238.276$$

$$m = [(2D - 2 \times 10^{-3} C \times 36.5)/18] / 2C \times 10^{-3}$$

$$= \frac{\left[\left(2\text{cm}^3 \times 1.0186\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} - 2\text{cm}^{-3} \times 10^{-3} \times 1\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3} \times \frac{36.5\text{g}}{1\text{mol}}\right) \Big/ 18\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}\right]}{2\text{cm}^3 \times 10^{-3} \times 1\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}}$$

$$= 54.561$$

$$p-2x=234.276$$

$$\frac{y+p\cdot m}{p-2x}=55.505$$

由反应(5)= $\sum_{n=1}^{4}$ 反应(n)知

$$\Delta H_5=\Delta H_1+\Delta H_2+\Delta H_3+\Delta H_4=-(197.75\pm0.87)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

依据文献数据

$$\Delta H_m^\ominus(\mathrm{MgO,s,298.15K})=-(601.60\pm0.30)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [68]

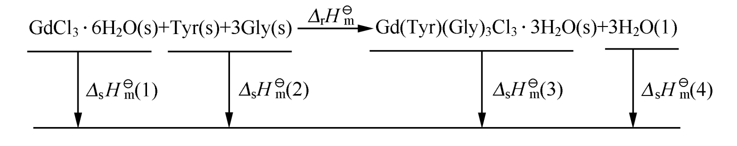
$$\Delta H_m^\ominus(\mathrm{H_3BO_3,s,298.15K})=-(1094.8\pm0.8)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [68]

$$\Delta H_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l,298.15K})=-(285.830\pm0.040)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [68]

及热力学原理知

$$\begin{aligned}&\Delta H_m^\ominus(\mathrm{2MgO\cdot3B_2O_3\cdot17H_2O,s,298.15K})\\&=2\Delta H_m^\ominus(\mathrm{MgO,s,298.15K}+6\Delta H_m^\ominus(\mathrm{H_3BO_3,s,298.15K})\\&\quad+8\Delta H_m^\ominus(\mathrm{H_2O,l,298.15K})+\Delta H_5\\&=[2\times(-601.60\pm0.30)+6\times(-1094.8\pm0.8)+8\times(-285.830\pm0.040)\\&\quad+(-197.75\pm0.87)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\&=-(10\ 256.39\pm4.93)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

例9[79] 为求 $\Delta H_m^\ominus[\mathrm{Gd(Tyr)(Gly)_3Cl_3\cdot3H_2O,s,298.15K}]$设计了如下热化学循环：



相同终态

实验发现：反应物和产物均能快速全溶于 2mol · L^{-1} HCl 溶液中。按 $n_{[\mathrm{GdCl_3\cdot6H_2O}]}:n_{[\mathrm{Tyr}]}:n_{[\mathrm{Gly}]}=1:1:3$，先准确称量 0.05789g Tyr 和 0.07207g Gly，用聚氯乙烯塑料薄膜隔开，置于加样装置中，100.0mL 2mol · L^{-1} HCl 溶液于反应池，恒定在 298.15K，测 $\Delta H_m^\ominus(2)$；然后以此混合溶液作溶剂，称 0.1189g $\mathrm{GdCl_3\cdot6H_2O}$ 置加样装置，测 $\Delta H_m^\ominus(1)$。准确称取与压料等量的 $\mathrm{Gd(Tyr)(Gly)_3Cl_3\cdot3H_2O(s)}$，置于加样装置，测 $\Delta H_m^\ominus(3)$，结果如表 8-33 所示。

视 0.0179 g H_2O 加入 100.0mL 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的稀释焓 $\Delta_{dil}H_m^\ominus(4)\approx0$，由此知

$$\begin{aligned}\Delta H_m^\ominus&=\Delta H_1+\Delta H_2-\Delta H_3-\Delta H_4\\&=[(23.714\pm0.222)+(-46.661\pm0.339)\\&\quad-(-32.398\pm0.234)-0]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

$$=(9.451 \pm 0.4687)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 8-33　反应物和产物在 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(aq)中的溶解焓(298.15K)

体系	溶剂	序号	m/g	$\Delta_s H_m^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
[Tyr(s)+3Gly(s)]	[100.00mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(aq)]	1	0.1300	−46.719
		2	0.1300	−45.845
		3	0.1300	−47.522
		4	0.1300	−45.943
		5	0.1300	−47.275
		$\Delta_s H_m^\ominus(2)=-(46.661\pm0.339)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
[$GdCl_3 \cdot 6H_2O(s)$]	[100mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(aq) +0.96mmol Gly +0.32mmol Tyr]	1	0.1189	24.366
		2	0.1189	23.284
		3	0.1189	23.391
		4	0.1189	23.402
		5	0.1189	24.128
		$\Delta_s H_m^\ominus(1)=(23.714\pm0.222)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		
[$Gd(Tyr)(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O(s)$]	[100mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl(aq)]	1	0.2317	−31.949
		2	0.2317	−32.183
		3	0.2317	−32.750
		4	0.2317	−33.135
		5	0.2317	−31.971
		$\Delta_s H_m^\ominus(3)=-(32.398\pm0.234)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

依据文献数据

$$\Delta H_m^\ominus(GdCl_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15\text{K}) = -2866.040\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [80]

$$\Delta H_m^\ominus(\text{Tyr}, s, 298.15\text{K}) = -(685.1 \pm 1.67)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [81]

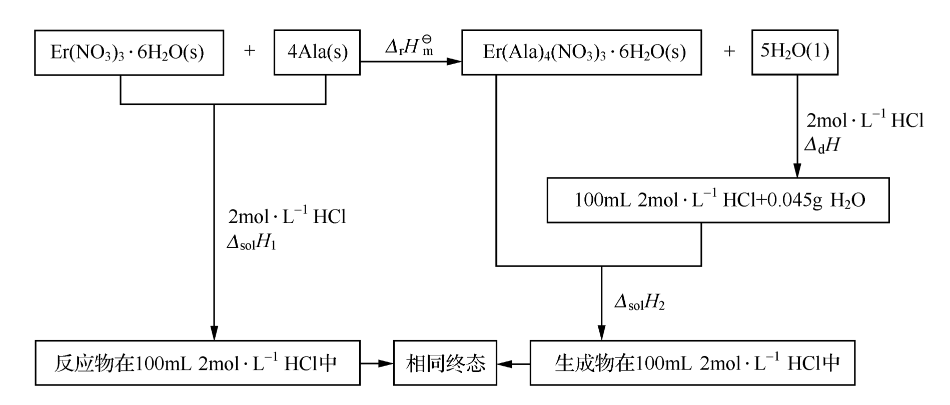
$$\Delta H_m^\ominus(\text{Gly}, s, 298.15\text{K}) = -(528.5 \pm 0.5)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [81]

$$\Delta H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15\text{K}) = -(285.830 \pm 0.042)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [80]

和热力学原理知

$$\begin{aligned}
&\Delta H_m^\ominus[Gd(Tyr)(Gly)_3Cl_3 \cdot H_2O, s, 298.15\text{K}] \\
&=[-2866.040 + (-685.1 \pm 1.67) + 3 \times (-528.5 \pm 0.5) \\
&\quad + (9.451 \pm 0.468) - 3 \times (-285.830 \pm 0.042)]\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -(4269.7 \pm 2.3)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

例 10[82]　为求 $\Delta H_m^\ominus[Er(Ala)_4(NO_3)_3 \cdot H_2O, s, 298.15\text{K}]$设计了如下热化学循环：



测定了六水硝酸铒与丙氨酸生成配合物 $Er(Ala)_4(NO_3)_3 \cdot H_2O(s)$的反应焓 $\Delta H_m^{\ominus}$,用量热法测得配位反应的反应物[$Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O + 4Ala$]和生成物[$Er(Ala)_4(NO_3)_3 \cdot H_2O$,$+5H_2O$]在 $2mol \cdot L^{-1}$ HCl 溶液中的溶解焓 ΔH_1(表 8-34)和 ΔH_2(表 8-35)及 0.045g H_2O 加入 100mL $2mol \cdot L^{-1}$ HCl 溶液中的稀释热 $\Delta_l H$。

表 8-34　298.15K 下 $n_{Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O} : n_{Ala} = 1:4$ 在 $2mol \cdot L^{-1}$ HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W_{Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}/g$	W_{Ala}/g	$\Delta_{sol} H_1/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	0.2307	0.1778	12.451
2	0.2309	0.1780	12.397
3	0.2305	0.1777	12.450
4	0.2305	0.1784	12.481
5	0.2312	0.1783	12.519
平均			12.460±0.020

表 8-35　298.15K 下 $Er(Ala)_4(NO_3)_3 \cdot H_2O$ 在(100mL $2mol \cdot L^{-1}$ HCl+0.045g H_2O)的溶液中的溶解焓

序号	$W_{Er(Ala)_4(NO_3)_3 \cdot H_2O}/g$	$\Delta_{sol} H_2/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	0.3640	−5.350
2	0.3643	−5.397
3	0.3638	−5.300
4	0.3639	−5.345
5	0.3635	−5.309
平均		−5.340±0.017
$\Delta_l H \approx 0 kJ \cdot mol^{-1}$		

根据热化学循环和测试结果，由 Hess 定律知

$$\Delta H_m^{\ominus} = \Delta_{sol} H_1 - \Delta_{sol} H_2 - \Delta_1 H = [(12.460 \pm 0.020) - (-(5.340 \pm 0.017)) - 0]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = (17.800 \pm 0.026)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

根据配位反应式，由热力学原理知

$$\Delta H_m^{\ominus} = \Delta H_m^{\ominus}[\text{Er(Ala)}_4(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}] + 5\Delta H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O, l, 298.15K}) - \Delta H_m^{\ominus}[\text{Er(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}] - 4\Delta H_m^{\ominus}(\text{Ala, s, 298.15K})$$

由文献知

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O, l, 298.15K}) = -285.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [68]

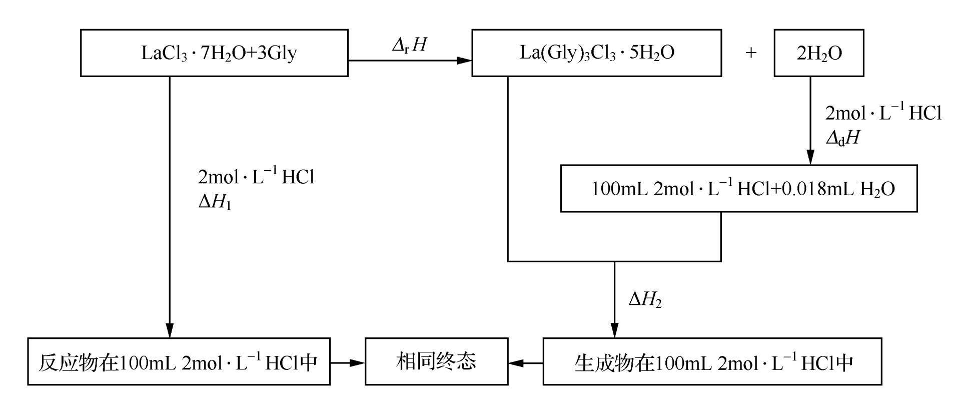
$$\Delta H_m^{\ominus}[\text{Er(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}] = -3014.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [83]

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{Ala, s, 298.15K}) = -562.748\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [84]

于是有

$$\begin{aligned}&\Delta H_m^{\ominus}[\text{Er(Ala)}_4(\text{NO}_3)_3\cdot\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}]\\ &= \Delta H_m^{\ominus} - 5\Delta H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O, l, 298.15K})\\ &\quad + \Delta H_m^{\ominus}[\text{Er(NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}] + 4\Delta H_m^{\ominus}(\text{Ala, s, 298.15K})\\ &= [(17.800 \pm 0.026) - 5\times(-285.83) + (-3014.2)\\ &\quad + 4\times(-562.748)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\\ &= -3818.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

例 11[85]　为求 $\Delta H_m^{\ominus}[\text{La(Gly)}_3\text{Cl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}]$设计了如下热化学循环：



测定了七水氯化镧与甘氨酸生成配合物 $\text{La(Gly)}_3\text{Cl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的反应焓 ΔH，用量热法测得配位反应的反应物$[\text{LaCl}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O(s)} + 3\text{Gly(s)}]$和生成物$[\text{La(Gly)}_3\text{Cl}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}]$在量热溶剂 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 中的溶解焓 ΔH_1（表 8-36）和 ΔH_2（表 8-37）及 0.018mL H_2O 在 100mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液中的稀释热 $\Delta_1 H$。

表 8-36　1/3-n ($LaCl_3 \cdot 7H_2O$)/n (Gly)混合在 100mL 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W_{LaCl_3 \cdot 7H_2O}$/g	W_{Gly}/g	ΔH_1/(kJ · mol^{-1})
1	0.1858	0.1132	10.782
2	0.1857	0.1123	10.877
3	0.1857	0.1125	10.827
4	0.1856	0.1130	10.857
5	0.1859	0.1130	10.790
平均			10.827±0.041*

* $x^{\sigma}_{n-1} = 0.041$。

表 8-37　$La(Gly)_3Cl_3 \cdot 5H_2O$(s)在 100mL 1.999mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W_{La(Gly)_3Cl_3 \cdot 5H_2O}$/g	ΔH_2/(kJ · mol^{-1})
1	0.2810	15.182
2	0.2806	15.157
3	0.2803	15.064
4	0.2805	15.116
5	0.2808	15.164
平均		15.137±0.047

文献[86]证实,在实验条件下 $\Delta_d H$ 值极其微小,可视 $\Delta_d H \approx 0$。由 Hess 定律知

$$\begin{aligned}\Delta_r H &= \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta_d H) = \{(10.827 \pm 0.041) \\ &\quad - [(15.137 \pm 0.047) + 0]\}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -(4.310 \pm 0.062)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

结合文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -285.83\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [68]

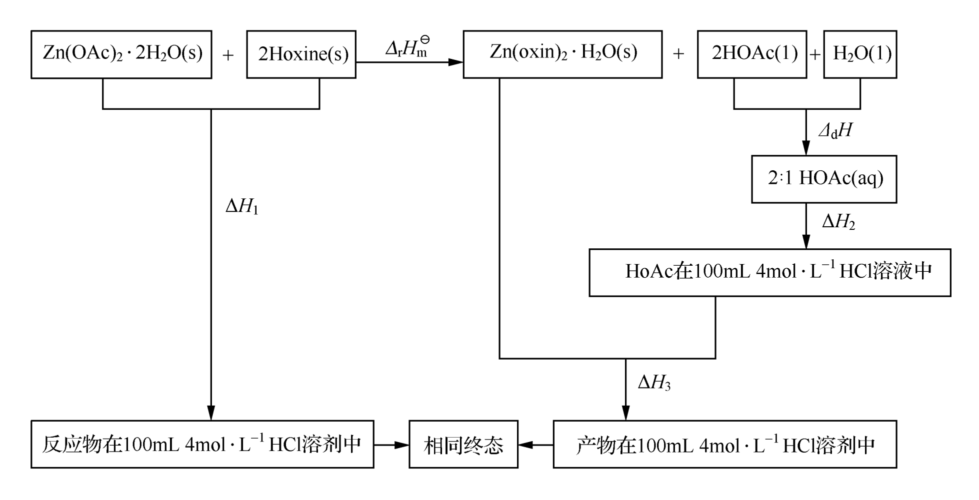
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(LaCl_3 \cdot 7H_2O, s, 298.15K) = -3178.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [68]

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{Glycine}, s, 298.15K) = -537.23\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [84]

由配位反应式的热力学原理知

$$\begin{aligned}&\Delta_f H_m^{\ominus}[La(Gly)_3Cl_3 \cdot 5H_2O, s] \\ &= \Delta_r H_m^{\ominus} + \Delta_f H_m^{\ominus}[LaCl_3 \cdot 7H_2O, s] + 3\Delta_f H_m^{\ominus}[\text{Glycine}, s] - 2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l) \\ &= [(-4.310 \pm 0.062) + (-3178.6) + 3 \times (-537.23) \\ &\quad - 2 \times (-285.83)]\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -(4222.94 \pm 0.06)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

例 12[87]　为求 $\Delta H_m^{\ominus}$[Zn(oxin)$_2$ · H_2O, s, 298.15K]设计了如下热化学循环：



测定了 Zn(OAc)$_2$ · 2H_2O、8-羟基喹啉、Zn(oxin)$_2$ · H_2O、HOAc、H_2O 溶于 4mol · L^{-1} HCl 溶剂中的溶解焓，ΔH_1、ΔH_2、ΔH_3 和形成 2∶1 HOAc 的焓变(混合热)(表 8-38～表 8-40)。

表 8-38　n(Zn(OAc)$_2$ · 2H_2O)∶n(Hoxine)＝1∶2 在 4mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W_{Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O}$/g	W_{Hoxine}/g	ΔH_1/(kJ · mol^{-1})
1	0.1554	0.2053	－23.390
2	0.1525	0.2014	－23.381
3	0.1534	0.2028	－23.234
4	0.1526	0.2024	－23.400
5	0.1539	0.2032	－23.337
平均			－23.328±0.032*

* x_{n-1}^{σ}＝0.032。

由文献[88]知，形成 2∶1 HOAc 的焓变(混合热)

$$\Delta_l H = \Delta_l H_{\infty}^{\ominus}(l) - \Delta_l H_{\infty}^{\ominus}(aq) = -3.579\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 8-39　$HOAc_{aq}$在 HCl 溶液中的焓变

序号	$W_{2:1HOAc}$/g	ΔH_2/(kJ · mol^{-1})
1	0.4062	−2.348
2	0.4114	−2.381
3	0.4063	−2.493
4	0.4001	−2.437
5	0.4063	−2.431
平均		−2.418±0.025

表 8-40　$Zn(oxin)_2 \cdot H_2O$ 在 HOAc-HCl 溶液中的焓变

序号	$W_{Zn(oxin)_2 \cdot H_2O}$/g	ΔH_3/(kJ · mol^{-1})
1	0.2476	−16.308
2	0.2585	−16.289
3	0.2581	−16.387
4	0.2589	−16.371
5	0.2591	−16.388
平均		−16.329±0.038

根据热化学循环和测试结果,由 Hess 定律知反应焓

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta H_1 - (\Delta_d H + \Delta H_2 + \Delta H_3)$$

$$= \{(-23.328 \pm 0.032) - [(-3.579) + (-2.418 \pm 0.025) + (-16.329 \pm 0.038)]\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(1.002 \pm 0.056) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

依据文献数据知

$$\Delta_f H_m^\ominus [Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O, s] = -1668.579 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [89]

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{Hoxine}, s) = -83.317 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [90]

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{HoAc}, l) = -484.131 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [91]

$$\Delta_f H_m^\ominus (H_2O, l) = -285.83 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$ [91]

于是有

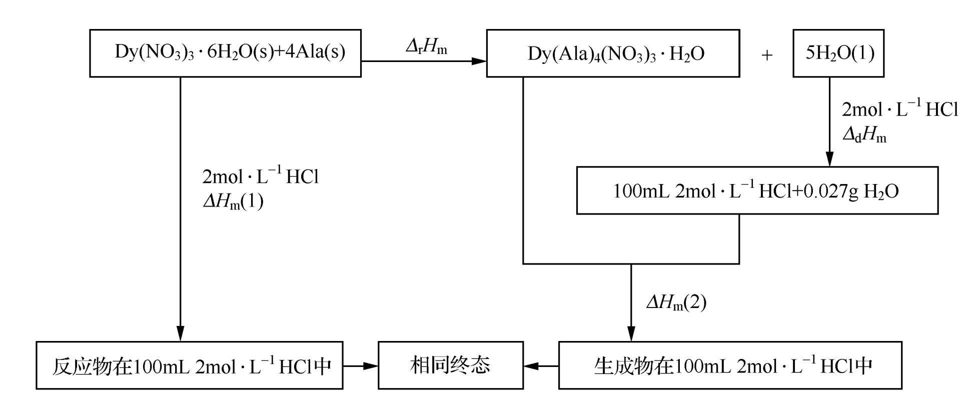
$$\Delta_f H_m^\ominus [Zn(oxin)_2 \cdot H_2O, s]$$

$$= \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_f H_m^\ominus [Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O, s] + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{Hoxine}, s) + 2\Delta_f H_m^\ominus (\text{HoAc}, l) - \Delta_f H_m^\ominus (H_2O, l)$$

$$= [(-1.002 \pm 0.056) + (-1668.579) + 2(-83.317) - 2(-484.131) - (-285.830)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(582.123 \pm 0.056) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 13[92]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}$[Dy(Ala)$_4$(NO_3)$_3$ · H_2O，s，298.15K]设计了如下热化学循环：



测定了配位反应的反应物[Dy(NO_3)$_3$ · $6H_2O$＋4Ala(丙氨酸)]和产物[Dy(Ala)$_4$(NO_3)$_3$ · $3H_2O$＋$5H_2O$]在 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓(表 8-41～表 8-42)。

表 8-41　n[Dy(NO_3)$_3$ · $6H_2O$]：n(Ala)＝1：4 配合物在 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$m_{Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O}$/g	m_{Ala}/g	$\Delta H_m(1)$/(kJ · mol^{-1})
1	0.1370	0.1072	25.005
2	0.1374	0.1068	25.182
3	0.1370	0.1072	25.155
4	0.1371	0.1071	25.092
5	0.1374	0.1073	25.027
平均			25.092±0.035*

* $x\sigma_{(n-1)n}$ = 0.035。

表 8-42　Dy(Ala)$_4$(NO_3)$_3$ · H_2O 在(100mL 2mol · L^{-1} HCl＋0.027g H_2O)溶液中的溶解焓

序号	m/g	$\Delta H_m(2)$/(kJ · mol^{-1})
1	0.2176	−5.545
2	0.2178	−5.509
3	0.2168	−5.585
4	0.2174	−5.580
5	0.2171	−5.504
平均		−5.545±0.017

0.027g H_2O 加入 100.00mol · L^{-1} HCl 溶液中的稀释焓 $\Delta_d H_m$ 由文献[93]数据经计算处理得

$$\Delta_{\mathrm{l}} H_{2.000\to1.999} = \Delta_{\mathrm{l}} H_{2.000\to0} - \Delta_{\mathrm{l}} H_{1.999\to0} = -\phi_{L(2.000)} - [-\phi_{L(1.999)}]$$
$$= [-627-(-626.724)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}} = -0.001\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

于是，由 Hess 定律知

$$\Delta_{\mathrm{r}} H_{\mathrm{m}} = \Delta H_{\mathrm{m}}(1) - \Delta_{\mathrm{l}} H_{\mathrm{m}} - \Delta H_{\mathrm{m}}(2)$$
$$= [(25.092\pm0.035)-(-0.001)-(-5.545\pm0.017)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$= (30.638\pm0.039)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

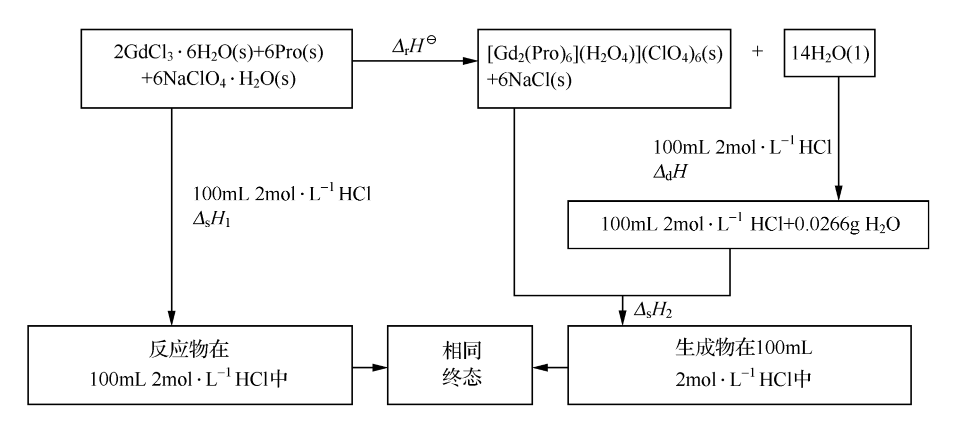
由文献数据

$$\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}[\mathrm{Dy(NO_3)_3\cdot6H_2O,s,298.15K}] = -3042.6\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [83]
$$\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{Ala,s,298.15K}) = -562.748\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [84]
$$\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l,298.15K}) = -285.83\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [94]
$$(\mathrm{Glycine,s,298.15K}) = -537.23\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [84]

和热力学原理知

$$\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}[\mathrm{Dy(Ala)_4(NO_3)_3\cdot H_2O,s,298.15K}]$$
$$= \Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}[\mathrm{Dy(NO_3)_3\cdot6H_2O,s,298.15K}]$$
$$+4[\mathrm{Ala,s,298.15K}] + \Delta_{\mathrm{r}} H_{\mathrm{m}} - 5\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l,298.15K})$$
$$= [(-3042.6)+4\times(-562.748)+(30.638\pm0.039)$$
$$-5\times(-285.83)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$
$$= -(3833.8\pm0.039)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

例 14[95]　为求 $\Delta_{\mathrm{f}} H_{\mathrm{m}}^{\ominus}\{[\mathrm{Gd_2(Pro)(H_2O)_4}](\mathrm{ClO_4})_6,\mathrm{s},298.15\mathrm{K}\}$设计了如下热化学循环：



测定了配位反应的反应物$[\mathrm{2GdCl_3\cdot6H_2O+6Pro+6NaClO_4\cdot H_2O}]$和生成物$\{[\mathrm{Gd_2(Pro)_6(H_2O)_4}](\mathrm{ClO_4})_6+6\mathrm{NaCl}\}$在 $2\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$ HCl 溶液中的溶解焓（表 8-43、表 8-44）。

表 8-43　反应物 $GdCl_3 \cdot 6H_2O$,Pro,$NaClO_4 \cdot H_2O$ 在 100mL 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W_{GdCl_3 \cdot 6H_2O}/g$	W_{Pro}/g	$W_{NaClO_4 \cdot H_2O}/g$	$\Delta_s H_1/J$
1	0.0665	0.0618	0.0756	4.032
2	0.0665	0.0619	0.0755	3.986
3	0.0667	0.0619	0.0756	3.824
4	0.0667	0.0619	0.0755	4.181
5	0.0666	0.0618	0.0756	3.929
平均				3.990±0.059 *

* $x\sigma_{(n-1)n} = 0.059$。

表 8-44　产物$[Gd_2(Pro)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6$，NaCl 在 100mL 2mol · L^{-1} HCl＋0.0226g H_2O 溶液中的溶解焓

序号	$W[Gd_2(Pro)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6/g$	W_{NaCl}/g	$\Delta_s H_2/J$
1	0.1501	0.0314	8.305
2	0.1500	0.0314	8.358
3	0.1499	0.0313	7.945
4	0.1501	0.0314	8.045
5	0.1500	0.0314	8.277
平均			8.186±0.081

计算了稀释焓 $\Delta_l H$：

0.0226g H_2O 加入 100.00mol · L^{-1} HCl(换算成质量摩尔浓度为 2.1573mol · kg^{-1})溶液中的稀释焓,按文献[93]提供的数据,在 m=1.5～2.5mol · kg^{-1} 进行最小二乘法拟合,经计算处理得

$$\Delta_l H_{2.1573\to 2.1567} = \Delta_l H_{2.1573\to 0} - \Delta_l H_{2.567\to 0} = -1.075\times 10^{-4}\,kJ$$

于是,由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m = \Delta_s H_1 - \Delta_l H - \Delta_s H_2 = [(3.990\pm 0.059)-0-(8.186\pm 0.081)]J$$

$$= (-4.196\pm 0.100)\,J$$

$$=(-4.196\pm 0.100)\Big/\left[\frac{0.1500g}{M_{[Gd_2(Pro)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6}}\right] = -(46.829\pm 0.100)kJ\cdot mol^{-1}$$

由文献[96]数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(GdCl_3\cdot 6H_2O, s, 298.15K) = -2866.04kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Pro, s, 298.15K) = 515.2kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(NaClO_4\cdot H_2O, s, 298.15K) = -677.77kJ\cdot mol^{-1}$$

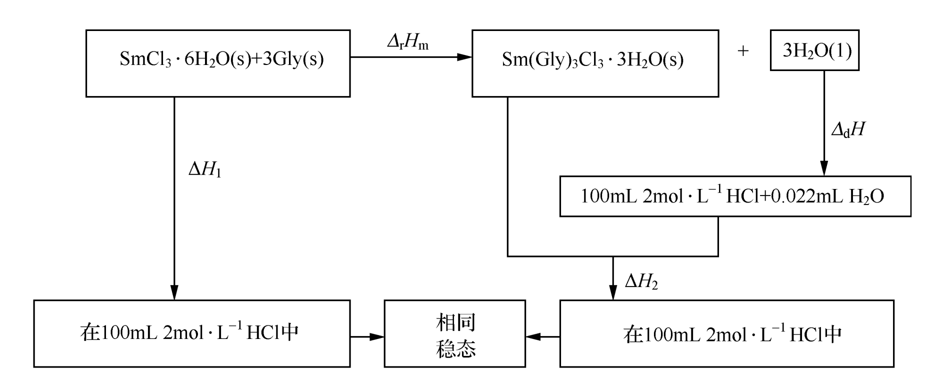
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(NaCl, s, 298.15K) = -411.12kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -285.83kJ\cdot mol^{-1}$$

和热力学原理知

$$\Delta_f H_m^{\ominus}\{[Gd_2(Pro)_6(H_2O)_4](ClO_4)_6, s\ 298.15K\}$$
$$=2\Delta_f H_m^{\ominus}(GdCl_3\cdot 6H_2O, s, 298.15K)$$
$$+6(Pro, s, 298.15K)+6\Delta_f H_m^{\ominus}(NaClO_4\cdot H_2O, s, 298.15K)+\Delta_r H_m$$
$$-6\Delta_f H_m^{\ominus}(NaCl, s, 298.15K)-14\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K)$$
$$=[2\times(-2866.04)+6\times(515.2)+6\times(-677.77)+(-46.892\pm 0.100)$$
$$-6\times(-411.12)-14\times(-285.83)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-286.05kJ\cdot mol^{-1}$$

例 15[97]　为求 $\Delta_f H_m[Sm(Gly)_3Cl_3\cdot 3H_2O, s, 298.15K]$设计了如下热化学循环：



测定反应物和产物溶解过程的热效应，结果如表 8-45 和表 8-46 所示。

表 8-45　$n(SmCl_3\cdot 6H_2O):n(Gly)=1:3$ 时在 100mL 2mol·L^{-1} HCl 中的溶解焓

序号		W/g	$\Delta_s H_m$/(J·mol^{-1})	$\Delta_s H_{m(total)}$/(J·mol^{-1})
1	$SmCl_3\cdot 6H_2O$	0.1457	−18855.5	+4202.3
	Gly	0.0903	+23057.8	
2	$SmCl_3\cdot 6H_2O$	0.1461	−18978.4	+4140.8
	Gly	0.0900	+23119.2	
3	$SmCl_3\cdot 6H_2O$	0.1459	−18914.4	+4191.8
	Gly	0.0904	+23106.3	
4	$SmCl_3\cdot 6H_2O$	0.1459	−18887.1	+4175.7
	Gly	0.0898	+23062.8	
5	$SmCl_3\cdot 6H_2O$	0.1463	−18937.2	+4204.1
	Gly	0.0900	+23141.3	
平均				4183.0±26

表 8-46　$Sm(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O(s)$在 100mL 1.999mol · L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓

序号	$W[Sm(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O]$/g	$\Delta H_2/(J \cdot mol^{-1})$
1	0.2149	11511.9
2	0.2146	11502.4
3	0.2145	11528.0
4	0.2151	11525.2
5	0.2147	11538.1
平均		11521.1±14*

* $x\sigma_{n-1} = 14$。

从文献[98]知,在实验条件下,0.022mL H_2O 加入到 100ml 2mol · L^{-1} HCl 溶液中的稀释热 $\Delta_1 H$ 数值极微小,可忽略不计。

于是,由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m = \Delta H_1 - \Delta_1 H - \Delta H_2 = [(4183.0 \pm 26) - 0 - (-11521.1 \pm 14)] J \cdot mol^{-1}$$
$$= (-7338.1 \pm 29.5) J \cdot mol^{-1}$$
$$= -(7.3381 \pm 0.0295) kJ \cdot mol^{-1}$$

由文献数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(SmCl_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15K) = -2870.2 kJ \cdot mol^{-1}$$ [99]
$$\Delta_f H_m^\ominus(Gly, s, 298.15K) = -537.23 kJ \cdot mol^{-1}$$ [84]
$$\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l, 298.15K) = -285.83 kJ \cdot mol^{-1}$$ [99]

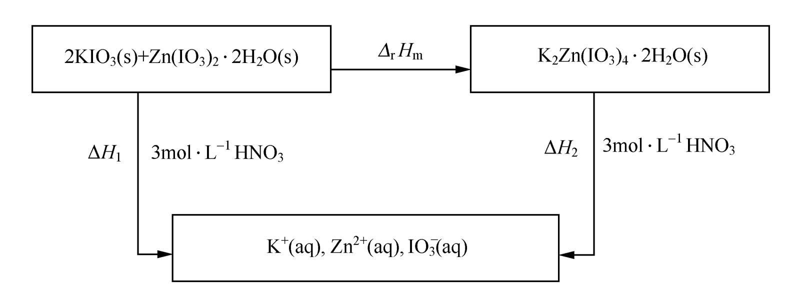
和热力学原理

$$\Delta_r H_m = \Delta_f H_m^\ominus[Sm(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O, s] + 3\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\ominus(SmCl_3 \cdot 6H_2O, s) - 3\Delta_f H_m^\ominus(Gly, s, 298.15K)$$

知

$$\Delta_f H_m^\ominus[Sm(Gly)_3Cl_3 \cdot 3H_2O, s] = [(-7338.1 \pm 0.0295) - 3 \times (-285.83) + (-2870.2) + 3 \times (-537.23)] J \cdot mol^{-1}$$
$$= -(3631.74 \pm 0.03) kJ \cdot mol^{-1}$$

例 16[100]　为求 $\Delta_f H_m[K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K]$设计了如下热化学循环:



测定了反应物和产物在 $3mol\cdot L^{-1}$ HNO_3 中的溶解焓，结果如表 8-47 和表 8-48 所示。

表 8-47　$nKIO_3 : nZn(IO_3)_4\cdot 2H_2O=2:1$ 在 100mL $3mol\cdot L^{-1}$ 的 HNO_3 中的溶解焓(298.15K)

序号	m_{KIO_3}/g	$m_{Zn(IO_3)_4\cdot 2H_2O}$/g	ΔH_1/(kJ·mol^{-1})
1	0.1457	0.1543	62.145
2	0.1457	0.1543	62.324
3	0.1457	0.1543	62.267
4	0.1457	0.1543	62.182
5	0.1457	0.1543	62.174
6	0.1457	0.1543	62.243
平均			62.223±0.028*

* $x\sigma_{(n-1)n}=0.028$。

表 8-48　$K_2Zn(IO_3)_4\cdot 2H_2O$ 在 100mL $3mol\cdot L^{-1}$ 的 HNO_3 中和 $Zn(IO_3)_2\cdot 2H_2O$ 在 100mL $1mol\cdot L^{-1}$ 的 HNO_3 中的溶解焓

序号	$m_{KIO_3} : m_{Zn(IO_3)_4\cdot 2H_2O}$/g	ΔH_2/(kJ·mol^{-1})	$m_{Zn(IO_3)_2\cdot 2H_2O}$/g	ΔH_3/(kJ·mol^{-1})
1	0.3051	74.147	0.3015	17.985
2	0.3042	74.268	0.3059	17.962
3	0.3039	74.425	0.3064	18.052
4	0.2952	74.374	0.3073	17.938
5	0.3034	74.169	0.3087	18.005
6	0.3065	74.154	0.3043	18.013
平均		74.256±0.049		17.993±0.019

由 $Zn(IO_3)_2\cdot 2H_2O$ 在 $1mol\cdot L^{-1}$ HNO_3 中的溶解过程

$$Zn(IO_3)_2\cdot 2H_2O(s)\xrightarrow{\Delta H_3}Zn^{2+}(aq)+2IO_3^-(aq)+2H_2O(l)$$

根据文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(Zn^{2+}, aq, 298.15K) = -151.69 kJ \cdot mol^{-1}$$ [101]

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(IO_3^-, aq, 298.15K) = -221.12 kJ \cdot mol^{-1}$$ [101]

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -285.49 kJ \cdot mol^{-1}$$ [101]

和热力学原理

$$\Delta H_3 = \Delta_f H_m^{\ominus}(Zn^{2+}, aq, 298.15K) + 2\Delta_f H_m^{\ominus}(IO_3^-, aq, 298.15K) + 2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) - \Delta_f H_m^{\ominus}[Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K]$$

知

$$\begin{aligned}\Delta_f H_m^{\ominus}[Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] &= [(-151.69) + 2\times(-221.12) + 2\times(-285.49) - (17.993 \pm 0.019)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(1182.90 \pm 0.02) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由 Hess 定律知

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta H_1 - \Delta H_2 = [(62.223 \pm 0.028) - (74.256 \pm 0.049)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(12.033 \pm 0.056) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

由文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(KIO_3, s, 298.15K) = -507.87 kJ \cdot mol^{-1}$$ [102]

和热化学原理

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_f H_m^{\ominus}[K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] - 2\Delta_f H_m^{\ominus}(KIO_3, s, 298.15K) - \Delta_f H_m^{\ominus}[Zn(IO_3)_2 \cdot 2H_2O]$$

得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\ominus} &= \Delta_f H_m^{\ominus}[K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] \\ &= [(-12.033 \pm 0.056) + 2\times(-507.87) + (-1182.90 \pm 0.02)] kJ \cdot mol^{-1} \\ &= -(2210.67 \pm 0.06) kJ \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

例 17[103]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}\{[Cu(Ala \cdot His)] \cdot 4H_2O, s, 298.15K\}$设计了如下热化学循环：

序号	反应	$\Delta_{sol} H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$H_2O(l) + A = H_2O(A_{aq})$	0.000[2]
2	$CuCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O(A_{aq}) = [CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O](A_{aq})$	−6.75
3	$Ala(s) + His(s) + [CuCl_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O](A_{aq}) = [Ala + His + CuCl_2 + 4H_2O](A_{aq})$	−23.41
4	$HCl(g) + A = HCl(A_{aq})$	−72.24[2]
5	$[Cu(Ala \cdot His)] \cdot 4H_2O(s) + 2HCl(A_{aq}) = [CuCl_2 + Ala + His + 4H_2O](A_{aq})$	−31.60
6	$CuCl_2 \cdot 2H_2O(s) + 2H_2O(l) + Ala(s) + His(s) = [Cu(Ala \cdot His)] \cdot 4H_2O(s) + 2HCl(g)$	145.92

测定了反应物 $CuCl_2 \cdot 2H_2O(s)$、$[Ala(s) + His(s)]$，产物$[Cu(Ala \cdot His)] \cdot$

$4H_2O(s)$在 100mL 2mol·L^{-1} HCl 溶液中的溶解焓 $\Delta_{sol}H_{m,2}^{\ominus}$、$\Delta_{sol}H_{m,3}^{\ominus}$、$\Delta_{sol}H_{m,5}^{\ominus}$，结果如表 8-49～表 8-51 所示。

表 8-49　298.15K 时 $CuCl_2\cdot 2H_2O(s)$在 2mol·L^{-1} HCl 溶液(另加水约 0.0238g)中的溶解焓

序号	$W_{CuCl_2\cdot 2H_2O}$/g	$\Delta_{sol}H_{m,2}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
1	0.1128	−6.76
2	0.1131	−6.79
3	0.1120	−6.71
4	0.1151	−6.73
5	0.1143	−6.76
平均		−6.75±0.01*

* $x\sigma_{(n-1)n}=0.01$。

表 8-50　298.15K 时[Ala(s)+His(s)]在 100.00mL 2mol·L^{-1} HCl 溶液(含 $CuCl_2\cdot 2H_2O$+0.0238g H_2O)中的溶解焓

序号	W_{Ala}/g	W_{His}/g	$\Delta_{sol}H_{m,3}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
1	0.0588	0.1030	−23.56
2	0.0590	0.1026	−23.44
3	0.0599	0.1021	−23.25
4	0.0591	0.1029	−23.33
5	0.0589	0.1026	−23.51
平均			−23.41±0.06

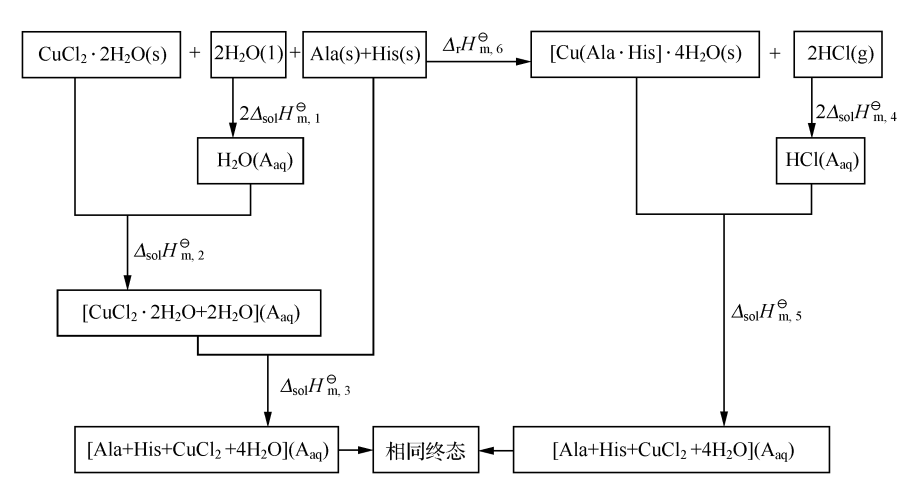
表 8-51　298.15K 时[Cu(Ala·His)]·$4H_2O(s)$在 100.00ml 2.013mol·L^{-1} HCl 中的溶解焓

序号	$W_{[Cu(Ala\cdot His)]\cdot 4H_2O(s)}$/g	$\Delta_{sol}H_{m,5}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
1	0.2489	−31.49
2	0.2493	−31.60
3	0.2486	−31.62
4	0.2431	−31.65
5	0.2476	−31.64
平均		−31.60±0.02

反应物 $H_2O(l)$(0.0238g)在 2mol·L^{-1} HCl 中的稀释焓，由文献[104]知其值很小，可忽略，视 $\Delta_{sol}H_{m,1}^{\ominus}=0$kJ·mol^{-1}。

反应物 HCl(g)在 2mol·L^{-1} HCl 中的溶解焓，由文献[104]值计算，得 $\Delta_{sol}H_{m,4}^{\ominus}=-72.24$kJ·mol^{-1}。

改写热化学循环为



易知 L-丙氨酸(L-Ala)和 L-组氨酸(L-His)与铜离子混配合反应的焓变

$$\Delta_r H^{\ominus}_{m,6} = 2\Delta_{sol} H^{\ominus}_{m,1} + \Delta_{sol} H^{\ominus}_{m,2} + \Delta_{sol} H^{\ominus}_{m,3} - 2\Delta_{sol} H^{\ominus}_{m,4} - \Delta_{sol} H^{\ominus}_{m,5}$$

$$= [2\times 0 + (-6.75\pm 0.01) + (-23.41\pm 0.06) - 2\times(-72.24) - (-31.60\pm 0.02)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$= (145.92\pm 0.06)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

结合文献数据

$$\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{CuCl_2\cdot 2H_2O, s, 298.15K}) = -821.31\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [105]

$$\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{H_2O, l, 298.15K}) = -285.830\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [105]

$$\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{HCl, g, 298.15K}) = -92.307\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [105]

$$\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{Ala, s, 298.15K}) = -562.748\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [106]

$$\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{His, s, 298.15K}) = -453.39\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$ [106]

由热力学原理知配合物[Cu(Ala · His)] · 4H₂O(s)的标准摩尔生成焓

$$\Delta_f H^{\ominus}_m\{[\mathrm{Cu(Ala\cdot His)}]\cdot 4\mathrm{H_2O, s, 298.15K}\}$$

$$= \Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{CuCl_2\cdot 2H_2O, s, 298.15K})$$

$$+ 2\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{H_2O, l, 298.15K}) + \Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{Ala, s, 298.15K})$$

$$+ \Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{His, s, 298.15K}) + \Delta_r H^{\ominus}_{m,6} - 2\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{HCl, g, 298.15K})$$

$$= [-821.31 - 2\times 285.830 - 562.748 - 453.39 + (145.92\pm 0.06) - 2(-92.307)]\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$= -(2078.57\pm 0.06)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

例 18 [107]　为求 $\Delta_f H^{\ominus}_m(\mathrm{HoBr_3\cdot 6H_2O, s, 298.15K})$设计了如下热化学循环：

$$HoBr_3 \cdot 6H_2O(s) + 3KCl \cdot 1500H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_1} HoBr_3 \cdot 3KCl \cdot 1506H_2O(l) \tag{1}$$

$$HoCl_3(s) + 1506H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_2} HoCl_3 \cdot 1506H_2O(l) \tag{2}$$

$$KCl(s) + 500H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_3} KCl \cdot 500H_2O(l) \tag{3}$$

$$KBr_3(s) + \frac{1}{3}[HoCl_3 \cdot 1506H_2O](l) \xrightarrow{\Delta H_4} \frac{1}{3}[HoBr_3 \cdot 3KCl \cdot 1506H_2O](l) \tag{4}$$

测定了反应(1)和(4)的反应焓：

$$\Delta H_1 = -(46.19 \pm 0.17)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_4 = (19.98 \pm 0.04)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由方程(1)～(4)联立知

方程(2)＋3×[方程(4)]－方程(1)－3×[方程(3)]＝方程(5)

$$HoCl_3(s) + 3KBr(s) + 6H_2O(l) \xrightarrow{\Delta H_5} HoBr_3 \cdot 6H_2O(s) + 3KCl(s) \tag{5}$$

由 Hess 定律，知

$$\Delta H_5 = \Delta H_2 + 3\Delta H_4 - \Delta H_1 - 3\Delta H_3$$

由文献数据

$$\Delta H_2 = -209.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_3 = 17.56\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{KBr, s, 298.15K}) = -393.80\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O, l, 298.15K}) = -285.83\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{KCl, s, 298.15K}) = -436.75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^{\ominus}(\text{HoCl}_3\text{, s, 298.15K}) = -995.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

和热力学原理，知

$$\begin{aligned}\Delta H_5 &= \Delta H_2 + 3\Delta H_4 - \Delta H_1 - 3\Delta H_3 \\ &= [-209.53 + 3\times(19.98\pm0.04) + (46.19\pm0.17) - 3\times17.56]\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -(156.08\pm0.42)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&\Delta H_m^{\ominus}(\text{HoBr}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O, s, 298.15K}) = \Delta H_5 + \Delta H_m^{\ominus}(\text{HoCl}_3\text{, s, 298.15K}) \\ &+ 3\Delta H_m^{\ominus}(\text{KBr, s, 298.15K}) + 6\Delta H_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O, l, 298.15K}) \\ &- 3\Delta H_m^{\ominus}(\text{KCl, s, 298.15K}) = [(-156.08\pm0.42) + (-996.0) \\ &+ 3\times(-393.80) + 6\times(-285.83) - 3\times(-436.75)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -(2737.21\pm0.84)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

对其他水合稀土溴化物在(298.15±0.10)K 下的热化学数据如表 8-52 所示。

表 8-52　(298.15±0.10)K 时 $REBr_3 \cdot nH_2O$ 的热化学数据

$REBr_3 \cdot nH_2O$	$\Delta H_1/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_4/(kJ \cdot mol^{-1})$	$\Delta H_2/(kJ \cdot mol^{-1})$
$LaBr_3 \cdot 7H_2O$	−(30.88±0.12)	20.07±0.04	−133.78
$CeBr_3 \cdot 7H_2O$	−(32.50±0.13)	20.00±0.03	−140.03
$PrBr_3 \cdot 7H_2O$	−(32.66±0.05)	20.01±0.03	−144.87
$NdBr_3 \cdot 6H_2O$	−(41.79±0.11)	20.01±0.03	−152.55
$SmBr_3 \cdot 6H_2O$	−(41.63±0.07)	20.25±0.03	−162.77
$EuBr_3 \cdot 6H_2O$	−(41.93±0.08)	20.24±0.05	−166.69
$GdBr_3 \cdot 6H_2O$	−(43.91±0.01)	19.99±0.04	−176.96
$TbBr_3 \cdot 6H_2O$	−(46.07±0.20)	20.00±0.04	−188.53
$DyBr_3 \cdot 6H_2O$	−(48.95±0.07)	19.93±0.04	−203.29
$ErBr_3 \cdot 6H_2O$	−46.35	19.99	−207.60
$TmBr_3 \cdot 6H_2O$	−46.62	20.00	−211.78
$YbBr_3 \cdot 6H_2O$	−(46.78±0.17)	20.01±0.03	−212.12
$LuBr_3 \cdot 6H_2O$	−46.92	20.03	−214.49
$YBr_3 \cdot 6H_2O$	−(30.07±0.10)	19.99±0.03	−216.64

同理可得表 8-53 和表 8-54。

表 8-53　反应(5)的反应焓 ΔH_5

RE	$\Delta H_5/(kJ \cdot mol^{-1})$	RE	$\Delta H_5/(kJ \cdot mol^{-1})$
La	−95.37	Tb	−135.14
Ce	−100.21	Dy	−147.23
Pr	−104.86	Er	−153.96
Nd	−103.41	Tm	−157.84
Sm	−113.07	Yb	−157.99
Eu	−116.72	Lu	−160.19
Gd	−125.76	Y	−179.28

表 8-54　$REBr_3 \cdot nH_2O(s)$ 的标准生成焓

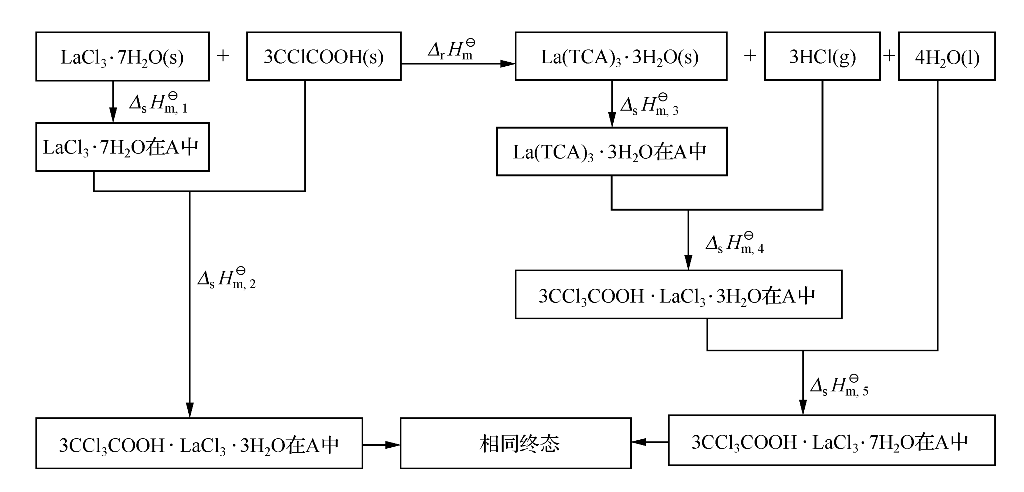
RE	$\Delta_f H_m^\ominus(ReBr_3 \cdot nH_2O, s, 298.15K)/(kJ \cdot mol^{-1})$	RE	$\Delta_f H_m^\ominus(ReBr_3 \cdot nH_2O, s, 298.15K)/(kJ \cdot mol^{-1})$
La	−3040.5	Tb	−2728.3
Ce	−3030.4	Dy	−2723.5
Pr	−3035.8	Er	−2735.1
Nd	−2731.3	Tm	−2735.0
Sm	−2725.2	Yb	−2704.1
Eu	−2639.3	Lu	−2732.0
Gd	−2719.5	Y	−2761.4

例 19[108] 为求 $\Delta_f H_m^\ominus$[La(TCA)$_3$ · 3H_2O,s,298.15K]设计了如下热化学循环：

序号	反应[a]	$\Delta_{sol}H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
1	$LaCl_3 \cdot 7H_2O(s)+A$ ══ $LaCl_3 \cdot 7H_2O$(in A)	60.236
2	$3CCl_3COOH(s)+LaCl_3 \cdot 7H_2O$(in A) ══ $3CCl_3COOH \cdot LaCl_3 \cdot 7H_2O$(in A)	26.949
3	$La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s)+A$ ══ $La \cdot 3TCA^- \cdot 3H_2O$(in A)	101.623
4	$3HCl(g)+La \cdot 3TCA^- \cdot 3H_2O$(in A) ══ $3CCl_3COOH \cdot LaCl_3 \cdot 3H_2O$(in A)	−224.529
5	$4H_2O(l)+3CCl_3CCOH \cdot LaCl_3 \cdot 3H_2O$(in A) ══ $3CCl_3COOH \cdot LaCl_3 \cdot 7H_2O$(in A)	0
6	$LaCl_3 \cdot 7H_2O(s)+3CCl_3COOH(s)$ ══ $La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s)+3HCl(g)+4H_2O(l)$	210.091

a 溶剂是 1mol/L HCl，CCl_3COOH＝TCA。

即



测定了反应物 $LaCl_3$ · 7H_2O(s)、3CClCOOH(s)和产物 La(TCA)$_3$ · 3H_2O(s)在 1mol · L^{-1} HCl 中的溶解焓 $\Delta_s H_{m,1}^\ominus$、$\Delta_s H_{m,2}^\ominus$、$\Delta_s H_{m,3}^\ominus$，结果如表 8-55 所示。

表 8-55 [$LaCl_3$ · 7H_2O (s)]、[3CCl_3cooh(s)]和[La(TCA)$_3$ · 3H_2O(s)] 在 1mol · L^{-1} HCl 中的溶解焓

体系	序号	m/g	$\Delta_s H_m^\ominus$/(kJ · mol^{-1})
{$LaCl_3$ · 7H_2O in 1mol/l HCl}	1	0.3775	60.139
	2	0.3790	60.187
	3	0.3669	60.321
	4	0.3745	60.267
	5	0.3745	60.267
$\Delta_r H_{m1}^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus$($LaCl_3$ · 7H_2O, s, 298.15K)＝(60.236±0.012)kJ · mol^{-1}			

续表

体系	序号	m/g	$\Delta_s H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
{$(3CCl_3COOH(s)$ in $LaCl_3 \cdot 7H_2O$ and 1mol/L HCl}	1	0.4946	26.843
	2	0.4965	27.010
	3	0.4935	26.961
	4	0.4810	26.808
	5	0.4922	27.125
$\Delta_s H_{m2}^{\ominus} = \Delta_s H_m^{\ominus}(3CCl_3COOH, s, 298.15K) = (26.949 \pm 0.014) kJ \cdot mol^{-1}$			
{$[La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s)]$ in 1mol/L HCl}	1	0.6785	101.497
	2	0.6816	101.779
	3	0.6803	101.409
	4	0.6809	101.682
	5	0.6816	101.747
$\Delta_s H_{m3}^{\ominus} = \Delta_s H_m^{\ominus}[La(TCA)_3 \cdot 3H_2O, s, 298.15K] = (101.623 \pm 0.030) kJ \cdot mol^{-1}$			

由溶解焓和稀释焓的关系

$$\Delta_l H_m^{\ominus} = \Delta_s H_m^{\ominus}(\text{dilute}) - \Delta_s H_m^{\ominus}(\text{concentrated})$$

知

$$\Delta_s H_m^{\ominus}(\text{concentrated}) = \Delta_s H_m^{\ominus}(\text{dilute}) - \Delta_l H_m^{\ominus}$$

或

$$\Delta_s H_m^{\ominus}(m = 1mol \cdot L^{-1}) = \Delta_s H_{\infty}^{\ominus}(m = 0mol \cdot L^{-1}) - \Delta_l H_m^{\ominus}$$

由文献[80]知

$$\Delta_s H_{\infty}^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -17888 \text{ cal} \cdot mol^{-1}$$

由文献[80]数据,经计算

$$\Delta_l H_{1.000\to 0}^{\ominus} = \Delta_l H_{1.000\to 0}^{\ominus} - \Delta_l H_{0\to 0}^{\ominus} = -\Phi_{L(1.000)} - [-\Phi_{L(0)}]$$
$$= [-405 + 0] \text{ cal} \cdot mol^{-1} = -450 \text{ cal} \cdot mol^{-1}$$

所以

$$\Delta_s H_m^{\ominus}(m = 1mol \cdot L^{-1}) = \Delta_s H_{\infty}^{\ominus}(m = 0mol \cdot L^{-1}) - \Delta_l H_m^{\ominus}$$
$$= [-17888 - (-405)] \text{ cal} \cdot mol^{-1}$$
$$= -73.148 kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_s H_{m,4}^{\ominus} = 3 \times \Delta_s H_m^{\ominus}(m = 1mol \cdot L^{-1})$$
$$= 3 \times (-73.148 kJ \cdot mol^{-1}) = -219.444 kJ \cdot mol^{-1}$$

因 $4H_2O$ 加入 $1mol \cdot L^{-1}$ HCl 中的稀释焓值甚微小,故视 $\Delta_s H_{m,5}^{\ominus} = 0kJ \cdot mol^{-1}$。

于是,由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = \Delta_s H_{m,1}^{\ominus} + \Delta_s H_{m,2}^{\ominus} - \Delta_s H_{m,3}^{\ominus} - \Delta_s H_{m,4}^{\ominus} - \Delta_s H_{m,5}^{\ominus}$$
$$= [(60.236 \pm 0.012) + (26.949 \pm 0.014) - (101.623 \pm 0.030)$$
$$- (-219.4441) - 0]\,kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= (205.006 \pm 0.035)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

由文献数据[80]

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(LaCl_3 7H_2O, s, 298.15K) = -759.7kcal \cdot mol^{-1} = -3178.6kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_3COOH, s, 298.15K) = -505.0kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -22.062kcal \cdot mol^{-1} = -92.307kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -68.315\ kcal \cdot mol^{-1} = -285.830kJ \cdot mol^{-1}$$

和热化学原理知

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[La(TCA)_3 \cdot 3H_2O, s, 298.15K]$$
$$= \Delta_f H_m^{\ominus}(LaCl_3 7H_2O, s, 298.15K) + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_3COOH, s, 298.15K)$$
$$+ \Delta_r H_m^{\ominus} - 3\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) - 4\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K)$$
$$= [(-3178.6) + 3 \times (-505.0) + (205.006 \pm 0.035)$$
$$- 3 \times (-92.307) - 4 \times (-285.830)]\,kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= -(3068.353 \pm 0.035)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

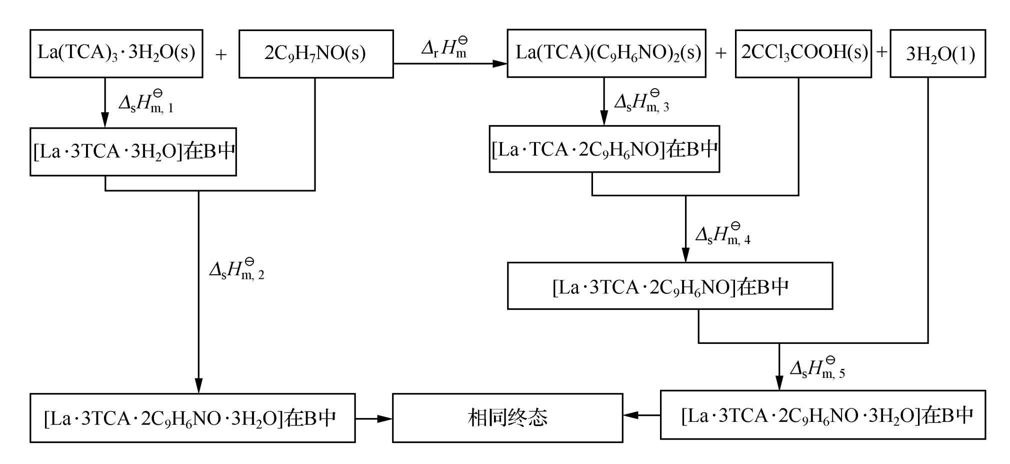
例 20[109] 为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}[La(TCA)(C_9H_6NO)_2, s, 298.15K]$设计了如下热化学循环：

序号	反应	$\Delta_{sol} H_m^{\ominus}/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	$[La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s)] + B = [La \cdot 3TCA \cdot 3H_2O]$ in B	60.078
2	$2C_9H_7NO(s) + [La(TCA)_3 \cdot 3H_2O](in\ B) = [La \cdot 3TCA \cdot 2C_9H_6NO \cdot 3H_2O](in\ B)$	27.524
3	$La(TCA)(C_9H_6NO)_2(s) + B = [La \cdot TCA \cdot 2C_9H_7NO](in\ B)$	115.315
4	$2CCl_3COOH(s) + [La \cdot TCA \cdot 2C_9H_6NO](in\ B) = [La \cdot 3TCA \cdot 2C_9H_6NO](in\ B)$	−14.532
5	$3H_2O(l) + [La \cdot 3TCA \cdot 2C_9H_6NO](in\ B) = [La \cdot 3TCA \cdot 2C_9H_6NO \cdot 3H_2O](in\ B)$	0
6	$La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s) + 2C_9H_7NO(s) = La(TCA)(C_9H_6NO)_2(s) + 2CCl_3COOH(s) + 3H_2O(l)$	−13.181

注：溶剂 B 为($4mol \cdot L^{-1}$ HCl ＋二甲基亚砜＋无水乙醇)混合溶剂。

即

测定了反应物$[La(TCA)_3 \cdot 3H_2O(s)]$，$[2C_9H_7NO(s)]$和产物 $La(TCA)(C_9H_6NO)_2(s)$、$[2CCl_3COOH(s)]$在($4mol \cdot L^{-1}$ HCl ＋二甲基亚砜＋无水乙醇)混合溶剂中的



溶解焓 $\Delta_s H_{m,1}^\ominus$、$\Delta_s H_{m,2}^\ominus$、$\Delta_s H_{m,3}^\ominus$、$\Delta_s H_{m,4}^\ominus$，结果如表 8-56 所示。

表 8-56　298.15K 时[La(TCA)$_3$·3H$_2$O(s)]、[2C$_9$H$_7$NO(s)]、La(TCA)(C$_9$H$_6$NO)$_2$(s)和[2 CCl$_3$COOH(s)]在(4mol·L^{-1} HCl ＋二甲基亚砜＋无水乙醇)混合溶剂中的溶解焓

体系	序号	m/g	$\Delta_s H_m^\ominus$/(kJ·mol^{-1})
La(TCA)$_3$·3H$_2$O(s)在 B 中	1	0.6816	60.111
	2	0.6803	60.042
	3	0.6818	60.089
	4	0.6797	60.135
	5	0.6820	60.015
$\Delta_s H_{m1}^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus$[La(TCA)$_3$·3H$_2$O，s，298.15K]＝(60.078±0.006)kJ·mol^{-1}			
[2C$_9$H$_7$NO(s)在[La·3TCA·3 H$_2$O·B]中	1	0.2923	27.586
	2	0.2906	27.610
	3	0.2912	27.562
	4	0.2894	27.507
	5	0.2912	27.357
$\Delta_s H_{m2}^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus$(2C$_9H_7$NO，s，298.15K)＝(27.524±0.028)kJ·mol^{-1}			
La(TCA)(C$_9$H$_6$NO)$_2$(s)在 B 中	1	0.5905	115.479
	2	0.5854	115.381
	3	0.5894	115.116
	4	0.5816	115.381
	5	0.5878	115.219
$\Delta_s H_{m3}^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus$[La(TCA)(C$_9H_6$NO)$_2$,s,298.15K]＝(115.315±0.0026)kJ·mol^{-1}			

续表

体系	序号	m/g	$\Delta_s H_m^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})
$2CCl_3COOH(s)$在$[La·TCA·2C_9H_6NO·B]$中	1	0.3288	−14.535
	2	0.3273	−14.434
	3	0.3305	−14.585
	4	0.3274	−14.560
	5	0.3290	−14.547
$\Delta_s H_{m4}^{\ominus}=\Delta_s H_m^{\ominus}[2CCl_3COOH,s,298.15K]=(-14.532\pm0.017)kJ·mol^{-1}$			

视$\Delta_s H_{m,5}^{\ominus}\approx0$，于是，由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta_s H_{m,1}^{\ominus}+\Delta_s H_{m,2}^{\ominus}-\Delta_s H_{m,3}^{\ominus}-\Delta_s H_{m,4}^{\ominus}-\Delta_s H_{m,5}^{\ominus}$$
$$=[(60.078\pm0.006)+(27.524\pm0.028)-(115.315\pm0.026)-(-14.532\pm0.017)-0]kJ·mol^{-1}$$
$$=-(13.181\pm0.042)kJ·mol^{-1}$$

由文献数据

$\Delta_f H_m^{\ominus}[La(TCA)_3·3H_2O,s,298.15K]=-(3068.353\pm0.035)kJ·mol^{-1}$ [109]

$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_9H_7NO,s,298.15K)=-19.9kcal·mol^{-1}=-83.3kJ·mol^{-1}$ [80]

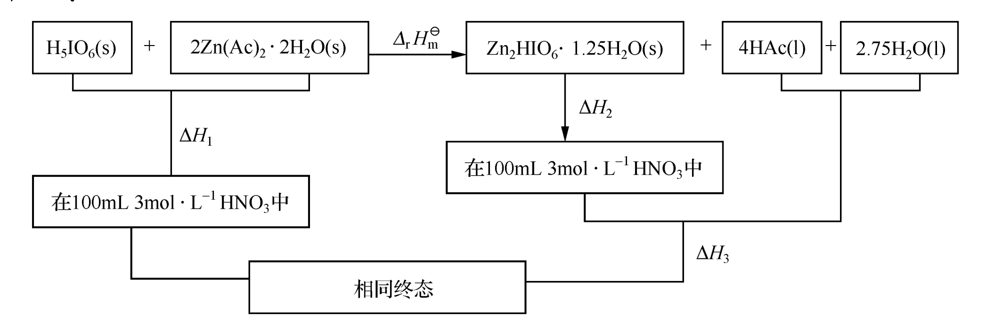
$\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_3COOH,s,298.15K)=-505.0kJ·mol^{-1}$ [80]

$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)=-285.830kJ·mol^{-1}$ [80]

和热化学原理知

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[La(TCA)(C_9H_6NO)_2,s,298.15K]$$
$$=\Delta_f H_m^{\ominus}[La(TCA)_3·3H_2O,s,298.15K]+2\Delta_f H_m^{\ominus}(C_9H_7NO,s,298.15K)+\Delta_r H_m^{\ominus}-2\Delta_f H_m^{\ominus}(CCl_3COOH,s,298.15K)-\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)$$
$$=[(-3068.353\pm0.035)+2\times(-83.3)+(-13.181\pm0.042)-2\times(-505.0)-3\times(-285.830)]kJ·mol^{-1}$$
$$=-(13806.44\pm0.05)kJ·mol^{-1}$$

例 21[110] 为求$\Delta_f H_m^{\ominus}(Zn_2HIO_6·1.25H_2O,s,298.15K)$设计了如下热化学循环：



测定了反应物 $n_{H_5IO_6}$ ∶ $n_{Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O}$ = 1∶2、产物 $Zn_2HIO_6 \cdot 1.25H_2O(s)$在 $3mol \cdot L^{-1}$ 硝酸溶液中的溶解焓 ΔH_1 和 ΔH_2，以及产物 n_{HAc} ∶ n_{H_2O} = 4∶2.75 在 $Zn_2HIO_6 \cdot 1.25HIO_6$ 溶液中的溶解焓 ΔH_3，结果如表 8-57～表 8-59 所示。

表 8-57　298.15K 时 nH_5IO_6 ∶ $nZn(Ac)_2 \cdot 2H_2O$ = 1∶2 在 $3mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液中的溶解焓

序号	$\Delta H_1/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	−48.77
2	−48.78
3	−48.80
4	−48.74
5	−48.72
平均	−48.76±0.01*

* $x\sigma_{n(n-1)}$ = 0.01。

表 8-58　298.15K 时 $Zn_2HIO_6 \cdot 1.25H_2O$ 在 $3mol \cdot L^{-1}$ HNO_3 溶液中的溶解焓

序号	$\Delta H_2/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	−69.39
2	−69.43
3	−69.58
4	−69.42
5	−69.60
平均	−69.48±0.04

表 8-59　298.15K 时 $nHAc$ ∶ nH_2O = 4∶2.75 在 $Zn_2HIO_6 \cdot 1.25HIO_6$ 溶液中的溶解焓

序号	$\Delta H_3/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	−6.25
2	−6.30
3	−6.26
4	−6.37
5	−6.32
平均	−6.30±0.02

由 Hess 定律知

$$\Delta H_m^{\ominus} = \Delta H_1 - \Delta H_2 - \Delta H_3$$
$$= [(-48.76 \pm 0.01) - (-69.48 \pm 0.04) - (-6.30 \pm 0.02)] kJ \cdot mol^{-1}$$
$$= (27.02 \pm 0.04) kJ \cdot mol^{-1}$$

由文献数据

$$\Delta H_m^{\ominus}(H_5IO_6, s, 298.15K) = -761.50kJ \cdot mol^{-1}$$ [96]

$$\Delta H_m^{\ominus}[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] = -1672.30kJ \cdot mol^{-1}$$ [68]

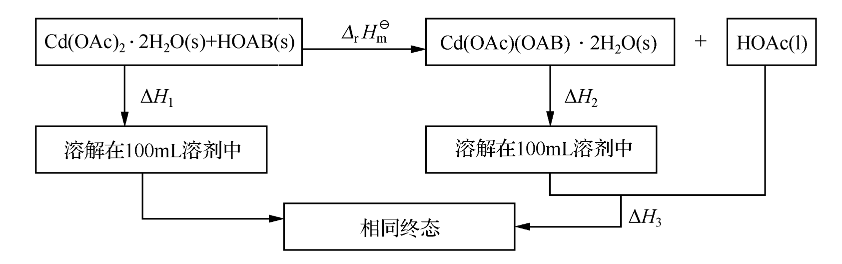
$$\Delta H_m^{\ominus}(HAc, l, 298.15K) = -484.98kJ \cdot mol^{-1}$$ [96]

$$\Delta H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -286.92kJ \cdot mol^{-1}$$ [96]

和热力学原理知

$$\begin{aligned}
&\Delta H_m^{\ominus}[Zn_2HIO_6 \cdot 1.25H_2O, s, 298.15K] \\
&= \Delta H_m^{\ominus}(H_5IO_6, s, 298.15K) + 2\Delta H_m^{\ominus}[Zn(Ac)_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K] \\
&\quad + \Delta H_m^{\ominus} - 4\Delta H_m^{\ominus}(HAc, l, 298.15K) - 2.75\Delta H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) \\
&= [(-761.5) + 2\times(-1672.30) + (27.02\pm0.04) \\
&\quad - 4\times(-486.98) - 2.750\times(-286.92)]kJ \cdot mol^{-1} \\
&= -(1342.13\pm0.04)kJ \cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

例 22[111] 为求 $\Delta H_m^{\ominus}[Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O, s, 298.15K]$设计了如下热化学循环：



测定了反应物 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 HOAB 在盐酸（0.2mol · L^{-1}）与无水乙醇组成的混合溶剂（$V_{HCl(aq)}:V_{[C_2H_5OH]}=3:1$）中的溶解焓 ΔH_1 和产物 $Cd(OAc)(OAB) \cdot 2H_2O$ 与 HOAc 在不同溶剂中的溶解焓 ΔH_2 和 ΔH_3，结果如表 8-60、表 8-61 所示。

表 8-60 298.15K 时 $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$ 与 HOAB 在混合溶剂中的溶解焓

序号	$W_{Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O}$/g	W_{HOAB}/g	ΔH_1/(kJ · mol^{-1})
1	0.1308	0.0673	21.184
2	0.1320	0.0679	21.135
3	0.1345	0.0692	21.166
4	0.1309	0.0679	21.202
5	0.1322	0.0681	21.213
平均			21.180±0.028*

* $x\sigma_{(n-1)n} = 0.0-28$。

表 8-61　298.15K 时 $Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$ 和 HOAc 在不同溶剂中的溶解焓

产物	溶剂	$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$					
		1	2	3	4	5	平均值
$Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$	混合溶剂	−5.281	−5.267	−5.275	−5.321	−5.313	−5.291±0.021
HOAc	$Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O$ 溶解	5.981	5.931	5.909	5.957	−5.993	5.954±0.031

由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta H_1-\Delta H_2-\Delta H_3$$
$$=[(21.180\pm 0.028)-(-5.291\pm 0.021)-(5.954\pm 0.031)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=(20.517\pm 0.047)kJ\cdot mol^{-1}$$

由文献数据

$\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O,s,298.15K]=-1687.892kJ\cdot mol^{-1}$ [112]

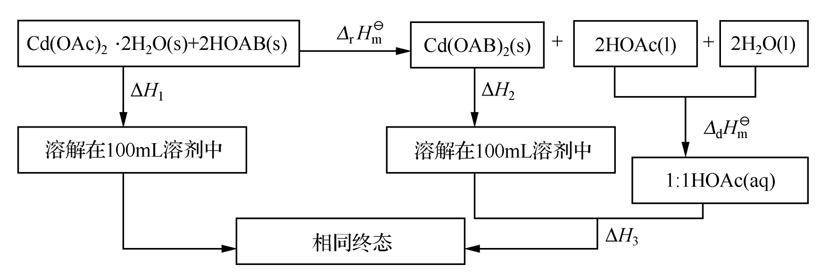
$\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAB,s,298.15K)=-400.827kJ\cdot mol^{-1}$ [113]

$\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l,298.15K)=-484.131kJ\cdot mol^{-1}$ [114]

和热力学原理知

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAc)(OAB)\cdot 2H_2O,s,298.15K]$$
$$=\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O,s,298.15K]$$
$$+\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAB,s,298.15K)+\Delta_r H_m^{\ominus}-\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l,298.15K)$$
$$=[(-1687.892)+(-400.827)+(20.517\pm 0.04)-(-484.131)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-(1584.071\pm 0.04)kJ\cdot mol^{-1}$$

例 23[111]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAB)_2,s,298.15K]$ 设计了如下热化学循环：



用恒定温度环境的反应热量计[115]测定了反应物$[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O(s)+2HOAB(s)]$和产物$[Cd(OAB)_2]$在 $0.2mol\cdot L^{-1}$ HCl 和无水乙醇组成的混合溶剂($V_{HCl(aq)}:V_{[C_2H_5OH]}=3:1$)中的溶解焓，$\Delta H_1$ 和 ΔH_2，以及 1∶1 HOAc(aq)在 Cd(OAB)溶液中的溶解焓 ΔH_3，结果如表 8-62 所示。

表 8-62　298.15K 时有关物质溶于不同溶剂中的溶解焓

体系	溶剂	$\Delta H/(kJ\cdot mol^{-1})$					
		1	2	3	4	5	平均值
$Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O+2HOAB$	混合溶剂	39.646	39.686	39.564	39.576	39.612	39.617±0.045
$Cd(OAB)_2$	混合溶剂	−8.384	−8.332	−8.364	−8.372	−8.398	−8.370±0.022
1∶1 HOAc(aq)	$Cd(OAB)_2$ 溶液	4.753	4.760	4.798	4.848	4.832	4.798±0.038

由文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l)=-484.131kJ\cdot mol^{-1}\ [114]$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(1:1\ HOAc,aq)=-483.846kJ\cdot mol^{-1}\ [114]$$

知形成 1∶1 HOAc(aq)的焓变 $\Delta_l H_m^{\ominus}$(混合热)

$$\Delta_l H_m^{\ominus}=\Delta_f H_m^{\ominus}(1:1\ HOAc,aq)-\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l)$$

$$=[-483.846-(-484.131)]kJ\cdot mol^{-1}=0.285kJ\cdot mol^{-1}$$

于是,由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^{\ominus}=\Delta H_1-\Delta H_2-2\Delta_l H_m^{\ominus}-2\Delta H_3$$

$$=[(39.617\pm 0.045)-(-8.370\pm 0.022)-2(0.285)-2\times(4.798\pm 0.038)]kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=(37.821\pm 0.091)kJ\cdot mol^{-1}$$

由文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O,s,298.15K]=-1687.892kJ\cdot mol^{-1}\ [112]$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAB,s,298.15K)=-400.827kJ\cdot mol^{-1}\ [113]$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l,298.15K)=-484.131kJ\cdot mol^{-1}\ [114]$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)=-285.830kJ\cdot mol^{-1}\ [113]$$

和热力学原理知

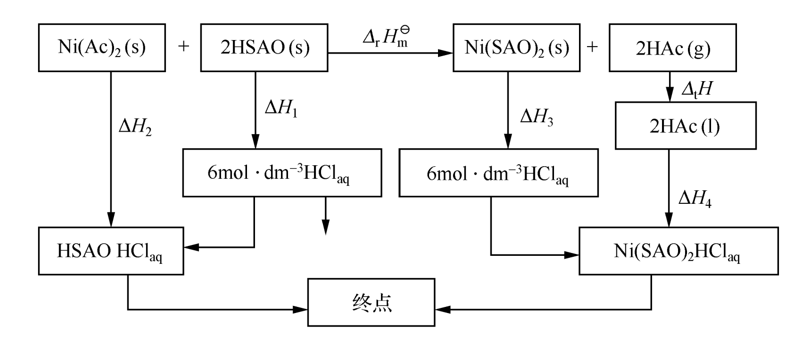
$$\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAB)_2,s,298.15K]$$

$$=\Delta_f H_m^{\ominus}[Cd(OAc)_2\cdot 2H_2O,s,298.15K]+2\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAB,s,298.15K)+\Delta_r H_m^{\ominus}-2\Delta_f H_m^{\ominus}(HOAc,l,298.15K)-2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)$$

$$=[(-1687.892)+2\times(-400.827)+(37.821\pm 0.047)-2\times(-484.131)-2(-285.830)]kJ\cdot mol^{-1}$$

$$=-(911.803\pm 0.047)kJ\cdot mol^{-1}$$

例 24[116]　为求 $\Delta_f H_m^{\ominus}[Ni(SAO)_2,s,298.15K]$设计了如下热化学循环：



测定了 HSAO 在 $6mol \cdot dm^{-3}$ HCl_{aq} 中的溶解焓 ΔH_1 和 $Ni(AC)_2$、$Ni(SAO)_2$、HAC 溶于不同溶剂中的溶解热 ΔH_2、ΔH_3、ΔH_4、ΔH，结果如表 8-63、表 8-64 所示。

表 8-63　298.15K 时 0.2743g HSAO 在 $100cm^3$ $6mol \cdot dm^{-3}$ HCl_{aq} 中的溶解焓

序号	$\Delta H_1/(kJ \cdot mol^{-1})$
1	12.377
2	12.346
3	12.352
4	12.399
5	12.346
平均	12.364±0.010

表 8-64　298.15K 时 $Ni(Ac)_2$、$Ni(SAO)_2$、HAc 溶于不同溶剂中的溶解焓

体系	溶剂	$\Delta_s H_m^\ominus/(kJ \cdot mol^{-1})$					
		1	2	3	4	5	平均值
$Ni(Ac)_2$	$HSAO\ HCl_{aq}$	−50.840	−50.878	−50.807	−50.778	−50.797	−50.820±0.018
$Ni(SAO)_2$	$HSAO\ HCl_{aq}$	−12.668	−12.596	−12.697	−12.615	−12.588	−12.588±0.020
HAc	$Ni(SAO)_2HCl_{aq}$	−0.503	−0.459	−0.467	−0.482	−0.485	−0.479±0.008
$Ni(Ac)_2$	HCl_{aq}	−47.445	−47.611	−47.584	−47.554	−47.430	−47.525±0.037

由文献[91]数据

$$\Delta_f H_m^\ominus(HAc, g) = -434.843kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(HAc, l) = -484.131kJ \cdot mol^{-1}$$

知

$$\Delta_t H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(HAc, l) - \Delta_f H_m^\ominus(HAc, g)$$
$$= [-484.131 - (-434.843)]kJ \cdot mol^{-1} = -49.288kJ \cdot mol^{-1}$$

由 Hess 定律知

$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - 2\Delta_s H_m^\ominus - 2\Delta H_4$$
$$= [2\times(12.364\pm0.101) + (-50.820\pm0.018) - (-12.588\pm0.020)$$
$$-2\times(-49.288) - 2\times(-0.479\pm0.008)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -(86.022\pm0.204)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

依据 $Ni(Ac)_2$ 在 6mol · dm^{-3} HCl_{aq}中的溶解反应

$$Ni(Ac)_2(s) + 2HCl(aq) \xrightarrow{\Delta_s H_m^\ominus} Ni^{2+}(aq) + 2Cl^-(aq) + 2HAc(aq)$$

和文献数据[117]

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl, 1mol in 10mol } H_2O) = -161.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Ni^{2+},aq) = -54.000\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(Cl^-,aq) = -167.159\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{HAc, 1mol in 2000mol } H_2O) = -485.750\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

及热力学原理知

$$\Delta_f H_m^\ominus[Ni(Ac)_2, s, 298.15K]$$
$$= 2\Delta_f H_m^\ominus(Cl^-, aq) + 2\Delta_f H_m^\ominus(HAc, aq) + \Delta_f H_m^\ominus(Ni^{2+}, aq)$$
$$-\Delta_s H_m^\ominus - 2\Delta_f H_m^\ominus(HCl, aq)$$
$$= [2\times(-167.159) + 2\times(-485.750) + (-54.000)$$
$$-(-47.525\pm0.037) - 2\times(-161.31)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -(989.673\pm0.037)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由文献数据

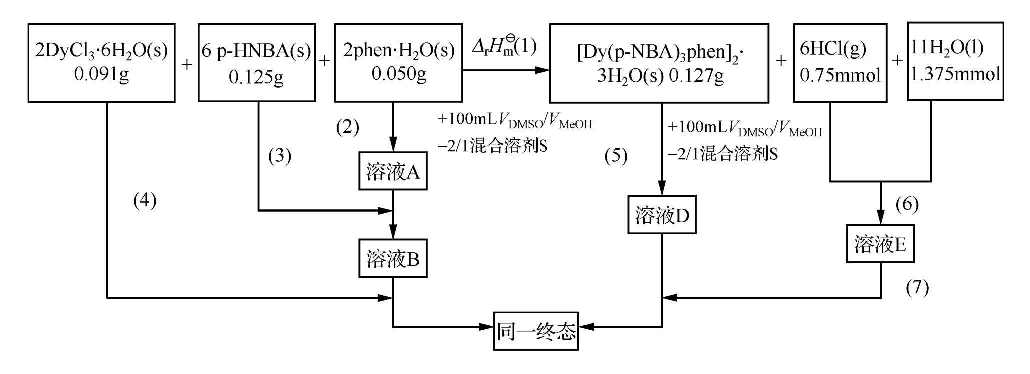
$$\Delta_f H_m^\ominus(HSAO,s) = -183.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [91]
$$\Delta_f H_m^\ominus(HAc, g) = -434.843\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$ [91]

和热力学原理知

$$\Delta_f H_m^\ominus[Ni(SAO)_2, s, 298.15K]$$
$$= \Delta_f H_m^\ominus[Ni(Ac)_2, s, 298.15K] + 2\Delta_f H_m^\ominus(HSAO, s, 298.15K)$$
$$+\Delta_r H_m^\ominus - 2\Delta_f H_m^\ominus(HAc, g)$$
$$= [(-989.673\pm0.037) + 2\times(-183.72)$$
$$+(-86.022\pm0.204) - 2\times(-434.843)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$= -(573.449\pm0.207)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

习　　题

8-1　借助设计的化学循环：



量热法测得的溶解焓和混合焓数据

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(2) = (31.10 \pm 0.32)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(3) = (75.27 \pm 0.40)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(4) = -(245.91 \pm 0.37)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(5) = (46.03 \pm 0.33)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{mix} H_m^{\ominus}(7) = -(348.55 \pm 0.49)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

和文献数据

$$\Delta_{dil} H^{\ominus}_{(30.28\to 0)} = -\phi_{L(30.28\to 0)} = -28.472\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{dil} H^{\ominus}_{(1.000\to 0)} = -\phi_{L(1.000\to 0)} = -1.695\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_s H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -74.84\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -(92.31 \pm 0.10)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.040)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(DyCl_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15K) = -2870\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(p\text{-}HNBA, s, 298.15K) = -(427.2 \pm 0.8)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(phen \cdot H_2O, s, 298.15K) = -(391.34 \pm 2.98)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

求：(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(1)$；(2) $\Delta_f H_m^{\ominus}[(Dy(p\text{-}NBA)_3 phen)_2 \cdot 3H_2O, s, 298.15K]$。

8-2　试由热化学循环

量热法测得的溶解焓和混合焓数据

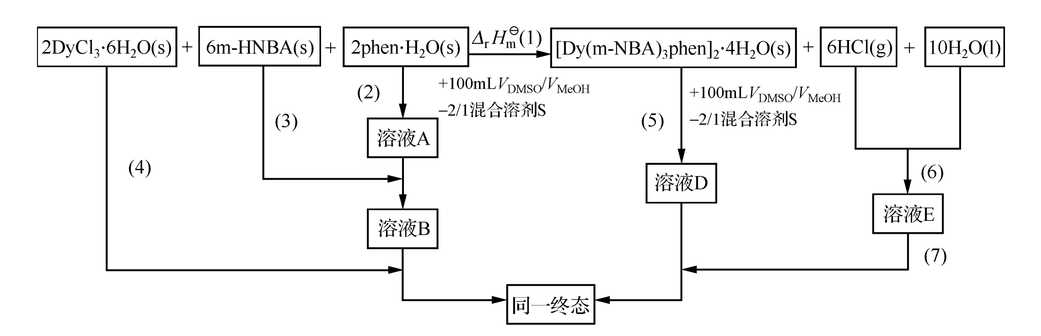
$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(2) = (21.74 \pm 0.32)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(3) = (15.36 \pm 0.22)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(4) = -(203.53 \pm 0.22)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^{\ominus}(5) = (53.60 \pm 0.24)\,kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_{miss} H_m^{\ominus}(7) = -(317.55 \pm 0.23)\,kJ \cdot mol^{-1}$$



及文献数据

$$\Delta_{miss} H_m^\ominus(6) = -45.33\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15\text{K}) = -(92.31 \pm 0.10)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -(285.83 \pm 0.040)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

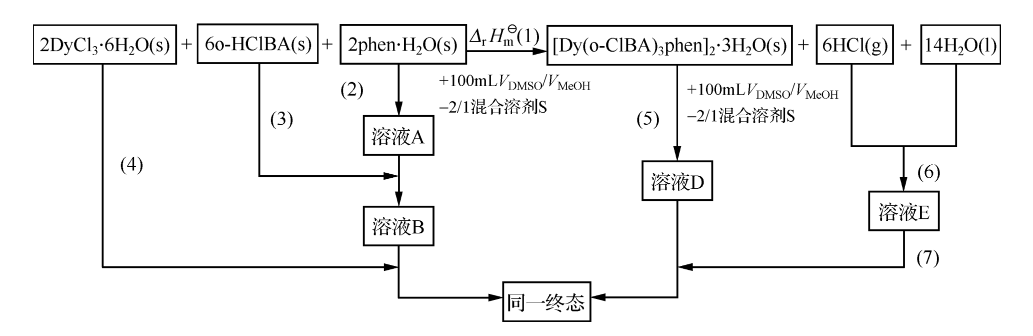
$$\Delta H_m^\ominus(\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}) = -2870\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{m-HNBA}, \text{s}, 298.15\text{K}) = -(414.0 \pm 0.4)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{phen} \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}) = -(391.34 \pm 2.98)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

求：(1) $\Delta H_m^\ominus(1)$；(2) $\Delta H_m^\ominus[(\text{Dy(m—NBA)}_3\text{phen})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}]$。

8-3　已知热化学循环



量热法测得的溶解焓和混合焓数据

$$\Delta_{liss} H_m^\ominus(2) = (2.17 \pm 0.08)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^\ominus(3) = (121.38 \pm 0.48)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^\ominus(4) = -(102.25 \pm 0.32)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{liss} H_m^\ominus(5) = (24.70 \pm 0.06)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_{miss} H_m^\ominus(7) = -(317.55 \pm 0.23)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

及文献数据

$$\Delta H_m^\ominus(6) = -53.32\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}, 298.15\text{K}) = -(92.31 \pm 0.10)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) = -(285.83 \pm 0.040)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\ominus(\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}) = -2870\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_f H_m^\ominus$(o-HClBA,s,298.15K)=−(405.1±0.5)kJ · mol^{-1}

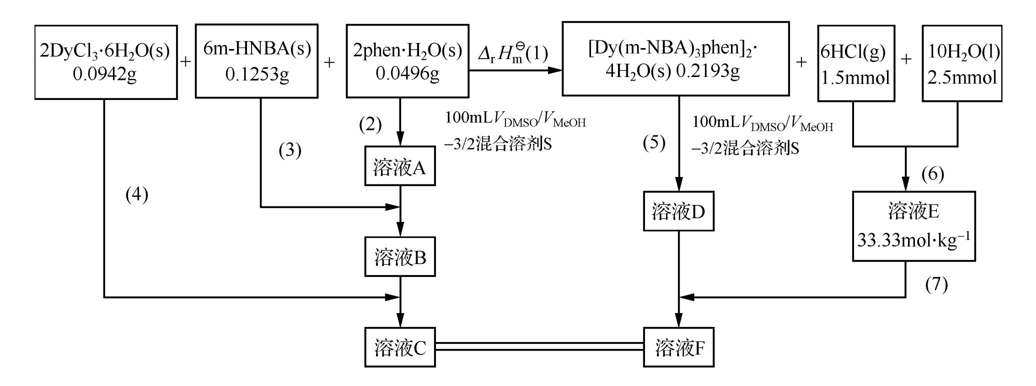
$\Delta_f H_m^\ominus$(phen · H_2O,s,298.15K)=−(391.34±2.98)kJ · mol^{-1}

试求：

(1) $\Delta_r H_m^\ominus(1)$；

(2) $\Delta_f H_m^\ominus$[(Dy(o-CLBA)$_3$phen)$_2$,s,298.15K]。

8-4　依据热化学循环



量热法测得的溶解焓和混合焓数据

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(2)$= (21.2367±0.3150)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(3)$= (15.3635±0.2235)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(4)$=−(203.5331±0.2200)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(5)$= (53.5965±0.2367)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{mix} H_m^\ominus(7)$=−(317.5467±0.2321)kJ · mol^{-1}

及文献数据

$\Delta_s H_m^\ominus$(HCl,g,298.15K)=−74.84kJ · mol^{-1}

$\Delta_{lil} H^\ominus_{(1.00\to0)}$=−$\phi_{L(1.00\to0)}$=−1.70kJ · mol^{-1}

$\Delta_{lil} H^\ominus_{(33.33\to0)}$=−$\phi_{L(33.33\to0)}$=−31.21kJ · mol^{-1}

$\Delta_f H_m^\ominus$($DyCl_3$ · 6H_2O,s,298.15K)=−2870kJ · mol^{-1}

$\Delta_f H_m^\ominus$(m-HNBA,s,298.15K)=−(414.0±0.4)kJ · mol^{-1}

$\Delta_f H_m^\ominus$(phen · H_2O,s,298.15K)=−(391.34±2.98)kJ · mol^{-1}

$\Delta_f H_m^\ominus$(HCl,g,298.15K)=−(92.31±0.10)kJ · mol^{-1}

$\Delta_f H_m^\ominus$(H_2O,l,298.15K)=−(285.83±0.040)kJ · mol^{-1}

计算：(1) $\Delta_r H_m^\ominus(1)$；(2) $\Delta_f H_m^\ominus$[(Dy(m-NBA)$_3$phen)$_2$ · 4H_2O,s,298.15K]。

8-5　依据热化学循环

量热法测得的溶解焓和混合焓数据

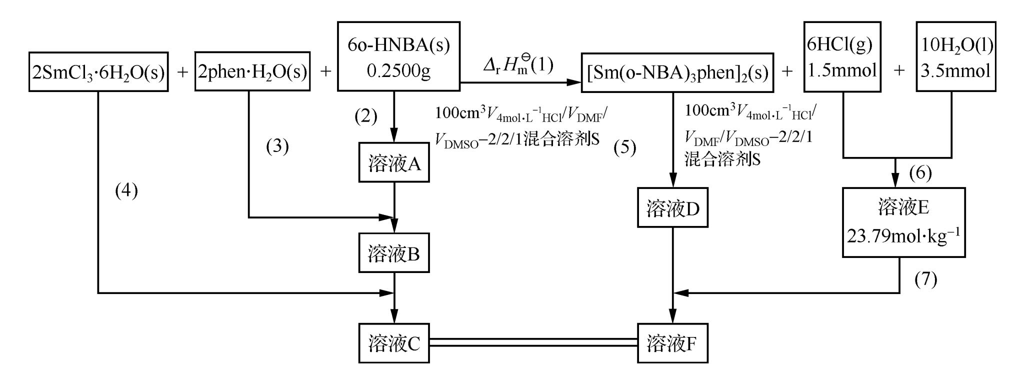
$\Delta_{liss} H_m^\ominus(2)$= (147.98±0.40)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(3)$=−(4.83±0.28)kJ · mol^{-1}

$\Delta_{liss} H_m^\ominus(4)$=−(92.07±0.44)kJ · mol^{-1}

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(5)=-(26.375\pm0.44)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{mix}H_m^{\ominus}(7)=-(121.48\pm1.33)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$



及文献数据

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{HCl,g},298.15\mathrm{K})=-74.843\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{dil}H_{(1.000\to0)}^{\ominus}=-\phi_{L(1.000\to0)}=-1.695\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{dil}H_{(23.79\to0)}^{\ominus}=-\phi_{L(23.79\to0)}=-22.980\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{SmCl_3\cdot6H_2O,s},298.15\mathrm{K})=-2870.2\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{phen\cdot H_2O,s},298.15\mathrm{K})=-(391.34\pm2.98)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

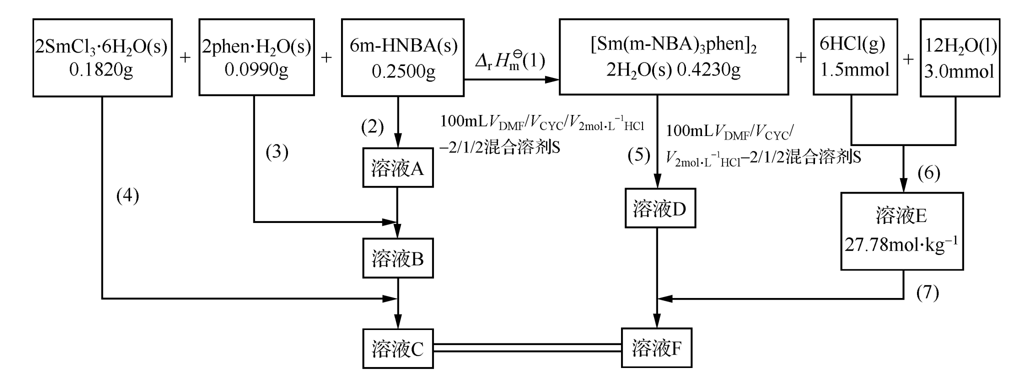
$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{o\text{-}HNBA,s},298.15\mathrm{K})=-(399.00\pm0.63)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,g},298.15\mathrm{K})=-(92.31\pm0.10)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l},298.15\mathrm{K})=-(285.83\pm0.040)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

试求：(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(1)$；(2) $\Delta_f H_m^{\ominus}[\mathrm{(Sm(o-NBA)_3phen)_2,s},298.15\mathrm{K}]$。

8-6　由热化学循环



量热法测得的溶解焓和混合焓数据

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(2)=\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(\mathrm{6m\text{-}HNBA,s},298.15\mathrm{K})=(97.72\pm1.05)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(3)=\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(\mathrm{2phen\cdot H_2O,s},298.15\mathrm{K})=-(11.40\pm0.08)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(4)=\Delta_{liss}H_m^{\ominus}(\mathrm{2SmCl_3\cdot6H_2O,s},298.15\mathrm{K})=-(94.80\pm0.34)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$\Delta_{diss} H_m^{\ominus}(5) = \Delta_{diss} H_m^{\ominus}\{[Sm(m\text{-}NBA)_3 phen]_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K\}$

$= -(11.70 \pm 0.25) kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_{mix} H_m^{\ominus}(7) = -(160.96 \pm 0.93) kJ \cdot mol^{-1}$

及文献数据

$\Delta_s H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -74.843 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_{dil} H_{c \to 0}^{\ominus} = -\phi_{L2}$

$\Delta_{dil} H_{(1.00 \to 0)}^{\ominus} = -\phi_{L(1.00 \to 0)} = -1.695 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_{dil} H_{(27.78 \to 0)}^{\ominus} = -\phi_{L(27.78 \to 0)} = -26.230 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(SmCl_3 \cdot 6H_2O, s, 298.15K) = -2870.2 kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(phen \cdot H_2O, s, 298.15K) = -(391.34 \pm 2.98) kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(m\text{-}HNBA, s, 298.15K) = -(414.0 \pm 0.4) kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(HCl, g, 298.15K) = -(92.31 \pm 0.10) kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) = -(285.83 \pm 0.040) kJ \cdot mol^{-1}$

试求：(1) $\Delta_r H_m^{\ominus}(1)$；(2) $\Delta_f H_m^{\ominus}\{[Sm(m\text{-}NBA)_3 phen]_2 \cdot 2H_2O, s, 298.15K\}$。

第 9 章　聚合/生成反应热动谱的解析

9.1　等温等压条件下不可逆反应的热动力学方程[118～121]

由等温等压下的任一不可逆反应

$$\mathrm{EM} \xrightarrow{K^{\neq}\ \text{快}} [\mathrm{EM}]^{\neq} \xrightarrow[\tau]{} \mathrm{product} + \mathrm{heat} \tag{9-1}$$

和边界条件

$$\begin{array}{lll} t=0,\ C_0=1 & \alpha_0=0 & H_0=0 \\ t=t,C & \alpha & H \\ t=\infty,\ C_\infty=0 & \alpha_\infty=1 & H_\infty \end{array} \tag{9-2}$$

知反应进度与反应能量变化的关系

$$\frac{C_0-C}{C_0-C_\infty}=\frac{\alpha_0-\alpha}{\alpha_0-\alpha_\infty}=\frac{H_0-H}{H_0-H_\infty} \tag{9-3}$$

式(9-1)～式(9-3)中,EM 为含能材料;[EM]$^{\neq}$为 EM 活化物,是不稳定中间物,快反应 EM↔[EM]$^{\neq}$是慢反应 EM→product 连续过程中的一个阶段,k是慢反应速率常数,慢反应系速控步,控制着产物的生成速率;$K^{\neq}$为平衡反应的速度常数;C为t时反应物的分数;C_0 和 C_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应物的分数;α为t时已反应物的分数;α_0 和 α_∞ 分别为反应开始和反应结束时已反应物的分数;H为t时反应体系的放热量,J;H_0 和 H_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应体系的放热量,J。将边界条件(9-2)用于式(9-3)得

(1) 反应进度表达式

$$\alpha=\frac{H}{H_\infty} \tag{9-4}$$

(2) 反应速率表达式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{H_\infty}\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} \tag{9-5}$$

将式(9-4)和式(9-5)代入 n级微分速率方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=k(1-\alpha)^n \tag{9-6}$$

得

$$\frac{1}{H_\infty}\frac{\mathrm{d}H_{\mathrm{i}}}{\mathrm{d}t}=k\left(1-\frac{H_{\mathrm{i}}}{H_\infty}\right)^n \tag{9-7}$$

$$\ln\left(\frac{1}{H_\infty}\frac{\mathrm{d}H_i}{\mathrm{d}t}\right)=\ln k+n\ln\left(1-\frac{H_i}{H_\infty}\right) \tag{9-8}$$

用最小二乘法回归反应的热动力学参数，可从截距求出反应速率常数 k，从斜率求出反应级数 n。

由不同 T 下的 k，经 Arrhenius 方程(9-9)，可求出反应的表观活化能 E 和指前因子 A

$$\ln k=\ln A-\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{9-9}$$

由绝对反应速率理论、量子理论和能量分布定理，知

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{EM}]}{\mathrm{d}t}=\frac{C^{\neq}}{\tau}=C^{\neq}\upsilon=\upsilon[\mathrm{EM}]^{\neq}=\frac{\varepsilon}{h}[\mathrm{EM}]^{\neq}=\frac{k_B T}{h}[\mathrm{EM}]^{\neq}=\frac{RT}{N_A h}[\mathrm{EM}]^{\neq} \tag{9-10}$$

式中，υ 为振动频率，振动一次引起一个 $C^{\neq}$ 分子解离；ε 为一个振动自由度的能量；h 为 Planck 常量；k_B 为 Boltzmann 常量；N_A 为 Avogadro 常量。

由化学反应动力学中反应速率与浓度的关系，知

$$-\frac{\mathrm{d}[\mathrm{EM}]}{\mathrm{d}t}=k[\mathrm{EM}] \tag{9-11}$$

平衡时

$$[\mathrm{EM}]^{\neq}=K^{\neq}[\mathrm{EM}] \tag{9-12}$$

由式(9-10)～式(9-12)，知

$$k=\frac{RT}{N_A h}K^{\neq} \tag{9-13}$$

已知热力学关系式

$$\Delta G^{\neq}=-RT\ln K^{\neq} \tag{9-14}$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq} \tag{9-15}$$

则由式(9-13)和式(9-14)知

$$\Delta G^{\neq}=RT\ln\left(\frac{RT}{N_A hk}\right) \tag{9-16}$$

再由式(9-9)、式(9-13)～式(9-15)，知

$$A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}=k=\frac{RT}{N_A h}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}}=\frac{RT}{N_A h}\mathrm{e}^{\frac{T\Delta S^{\neq}-\Delta H^{\neq}}{RT}}=\frac{RT}{N_A h}\mathrm{e}^{\frac{\Delta S^{\neq}}{R}}\mathrm{e}^{-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}} \tag{9-17}$$

由式(9-17)知

$$\ln\left(\frac{k}{T}\right)=\ln\left(\frac{k_B}{h}\right)+\frac{\Delta S^{\neq}}{R}-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT} \tag{9-18}$$

最后以 $\ln\left(\frac{k}{T}\right)$-$\frac{1}{T}$ 为关系，用最小二乘法回归，从斜率求出 $\Delta H^{\neq}$，从截距求出 $\Delta S^{\neq}$。据此，可用式(9-8)、式(9-9)、式(9-15)、式(9-16)、式(9-18)求等温等压下不

可逆化学反应过程的动力学参数 E、A、n 和热力学参数 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$。

若 E、A 值来自非等温 Kissinger 法，则特征温度 T_{po} 时的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta G^{\neq}$ 可通过热力学关系式(9-17)、式(9-19)和式(9-15)算得

$$\Delta H = E - RT \tag{9-19}$$

9.2 绝热条件下聚合反应的动力学方程[122]

绝热条件下聚合反应体系的热平衡方程为

$$\begin{aligned}&[m_m(1-\alpha_m)C_{pm}+m_m\alpha_m C_{pp}]\frac{dT}{dt}\\&=m_m\{(-\Delta H_R)+(-\Delta H_c)\alpha_c[1-e^{[-k_c(t-\theta_c)]m_c}]\}\frac{d\alpha}{dt}\end{aligned} \tag{9-20}$$

式中，m_m 为单体的质量，g；α_m 为单体的转化率；C_{pm} 为单体的比热容，$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$；$C_{pp}$ 为聚合物的比热容，$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$；$T$ 为聚合体系温度，K；t 为反应时间，s；$(-\Delta H_R)$为单体聚合释放的反应焓，$J \cdot g^{-1}$；$(-\Delta H_c)$为反应过程中聚合体的结晶焓，$J \cdot g^{-1}$；α_c 为结晶度；k_c 为结晶速度常数，s^{-1}；θ_c 为结晶诱导期，s；m_c 为与成核机理和晶体生长方式有关的 Avrami 指数。

若不考虑结晶问题，则由式(9-20)可知

$$[m_m(1-\alpha_m)C_{pm}+m_m\alpha_m C_{pp}]\frac{dT}{dt}=m_m(-\Delta H_R)\frac{d\alpha_m}{dt} \tag{9-21}$$

由式(9-21)左右端分别在 $T_0 \sim T$ 和 $0 \sim \alpha_m$ 间积分，得

$$\int_{T_0}^{T}\frac{[m_m(1-\alpha_m)C_{pm}+m_m\alpha_m C_{pp}]}{m_m(-\Delta H_R)}dT=\int_0^{\alpha_m}d\alpha_m=\alpha_m \tag{9-22}$$

视：①聚合反应过程中 ΔH_R 值恒定；②单体最终全部转化为目标聚合物，即 $\alpha_m=1$；③ $\alpha_m=1$ 对应的体系温度为 T_{max}，该温度被认为是绝热条件下聚合反应体系所能达到的最高温度；④ $C_{pm} \approx C_{pp}$，则由式(9-22)可知

$$-\Delta H_R=\int_{T_0}^{T_{max}}C_{pp}dT \tag{9-23}$$

$$\alpha_m=\frac{\int_{T_0}^{T_{max}}[(1-\alpha_m)C_{pm}+\alpha_m C_{pp}]dT}{\int_{T_0}^{T_{max}}C_{pp}dT}=\frac{T_{ad}-T_0}{T_{max}-T_0} \tag{9-24}$$

式(9-24)两边对 t 微分，得

$$\frac{d\alpha_m}{dt}=\frac{1}{T_{max}-T_0}\frac{d(T_{ad}-T_0)}{dt}=\frac{1}{\Delta T_{max}}\frac{dT_{ad}}{dt} \tag{9-25}$$

$$\frac{dT_{ad}}{dt}=\Delta T_{max}\frac{d\alpha_m}{dt} \tag{9-26}$$

式(9-25)代入自催化的n级反应速率方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha_m}{\mathrm{d}t} = A\mathrm{e}^{-E/RT_{ad}}[M_0]^{n-1}[a][b](1-\alpha)^n(1+K_{cat}\alpha) \tag{9-27}$$

得

$$\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t} = A\Delta T_{max}^{1-n}\alpha^{-E/RT_{ad}}[M_0]^{n-1}[a][b](T_{max}-T_{ad})^n\left(1+K_{cat}\frac{T_{ad}-T_0}{\Delta T_{max}}\right) \tag{9-28}$$

式中,$[M_0]$为单体初始浓度;$[a]$为活性中心浓度;$[b]$为单体阴离子浓度;E为活化能;A为指前因子;$\Delta T_{max}=T_{max}-T_0$;$K_{cat}$为自催化反应平衡常数。

假设聚合反应过程中无副反应,$[a]$和$[b]$浓度保持不变,$n=1$,则由式(9-28)移项、取对数,得

$$\ln\left\{\left(\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t}\right)_i\bigg/\left\{[a][b](T_{max}-T_{ad})_i\left[1+K_{cat}\left(\frac{T_{ad}-T_0}{\Delta T_{max}}\right)\right]\right\}\right\} = \ln A - \frac{E}{RT_{adi}} \tag{9-29}$$

选取不同K_{cat},代实验数据$[a]$、$[b]$、T_0、T_{max}、T_{adi}、$\left(\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t}\right)_i$$(i=1,2,\cdots,L)$入方程(9-29),视方程(9-29)左端项与$\frac{1}{T_{adi}}$线性关系最佳对应的$K_{cat}$为最可几$K_{cat}$。

K_{cat}稳定后,改写式(9-28),得

$$\ln\left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}\left(\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t}\right)_i\bigg/\left[[a][b]\left(1+K_{cat}\frac{T_{ad}-T_0}{\Delta T_{max}}\right)\right]\right\}$$
$$=\ln A - \frac{E}{RT_{adi}} + n\ln\left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}(T_{max}-T_{adi})\right\} \tag{9-30}$$

该式描述了温升速率与温度T_{ad}的函数关系。

一旦从实验得$[M_0]$、$[a]$、$[b]$、K_{cat}及T_{adi}、$\left(\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t}\right)_i$$(i=1,2,\cdots,L)$,就可由方程(9-30)建立超定方程组

$$\begin{bmatrix} 1 & \frac{-1}{RT_{ad1}} & \ln\left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}(T_{max}-T_{ad1})\right\} \\ 1 & \frac{-1}{RT_{ad2}} & \ln\left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}(T_{max}-T_{ad2})\right\} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ 1 & \frac{-1}{RT_{adn}} & \ln\left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}(T_{max}-T_{adn})\right\} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \ln A_0 \\ E \\ n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \ln\alpha_1 \\ \ln\alpha_2 \\ \cdots \\ \ln\alpha_n \end{bmatrix} \tag{9-31}$$

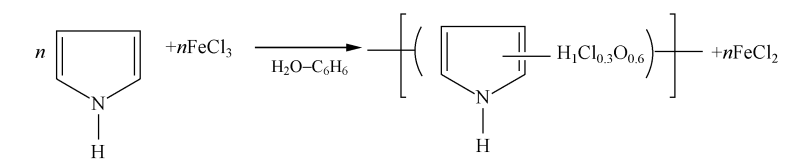
$$\alpha_i = \left\{\frac{[M_0]}{\Delta T_{max}}\left(\frac{\mathrm{d}T_{ad}}{\mathrm{d}t}\right)_i \Big/ \left[[a][b]\left(1 + K_{cat}\frac{T_{ad} - T_0}{\Delta T_{max}}\right)\right]\right\} \tag{9-32}$$

求解未知参量 E、A、n。

9.3 应用实例

9.3.1 吡咯在 $FeCl_3$ 存在下的聚合反应动力学[121]

试验用单体吡咯和催化剂 $FeCl_3$ 系化学纯。反应(Scheme 9-1)在图 9-1 所示装置中进行,试验条件:3.552g 吡咯溶在 31.9054g 苯中形成的溶液 A 与 6.0400g $FeCl_3$ 溶在 14.0038g 蒸馏水中形成的溶液 B 之物质的量比为 1∶1;反应温度 25.2℃、30℃、37℃;热量计灵敏度 66.5μV·mW^{-1};反应器体积 15mL;量热精度 2%。典型的聚合反应热谱和量热数据示于图 9-2 和表 9-1 中。由方程(9-7)所得的 k 和 n 值、由方程(9-9)所得的 E 和 A、由方程(9-14)所得的 $\Delta G^0_{\neq}$ 值示于表 9-2 中。



Scheme 9-1

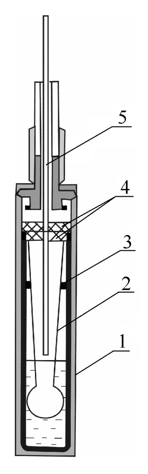


图 9-1 聚合反应装置

1. 量热池;2. 盛吡咯溶液的加料管;3. 盛 $FeCl_3$ 溶液的加料管;4. 硅橡胶盖;
5. 玻璃棒(压玻璃棒时,管 2 底压碎,两溶液在管 1 和管 2 中混合)

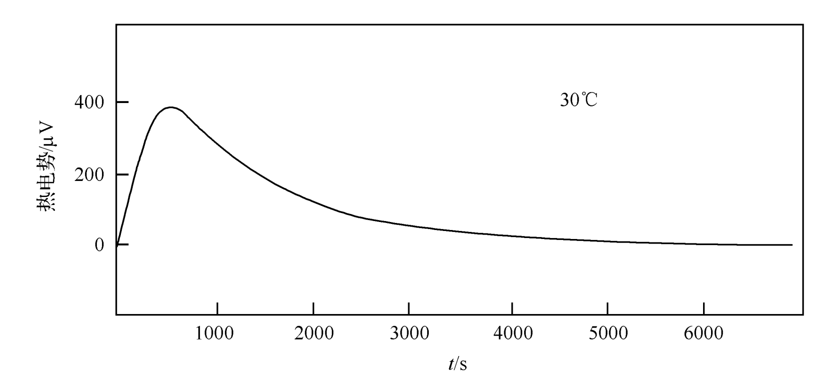


图 9-2　吡咯在 $FeCl_3$ 存在下的典型聚合反应热动曲线

表 9-1　$FeCl_3$ 存在下吡咯聚合反应的热谱数据

t/s	25.2℃		30.0℃		37.0℃	
	$(dH/dt)_i$ /(10^3mJ·s^{-1})	H_i/H_0	$(dH/dt)_i$ /(10^3mJ·s^{-1})	H_i/H_0	$(dH/dt)_i$ /(10^3mJ·s^{-1})	H_i/H_0
600					5370	0.3012
900	1300	0.3957	3910	0.3528	4030	0.4662
1200	962	0.4963	3110	0.4730	2910	0.5891
1500	764	0.5726	2460	0.5690	2140	0.6800
1800	636	0.6351	2010	0.6472	1600	0.7497
2100	523	0.6857	1670	0.7112	1260	0.8043
2400	453	0.7283	1370	0.7647	1030	0.8486
2700	396	0.7658	1140	0.8154	799	0.8834
3000	339	0.7983	1030	0.8475	685	0.9121
3300	297	0.8267	828	0.8795	542	0.9355
3600	255	0.8521				
3900	226	0.8746				
4200	198	0.8951				

表 9-2　$FeCl_3$ 存在下吡咯聚合反应的 k、n、A 和 $\Delta G^0_{\neq}$ 值

T/K	方程(9-7)			方程(9-9)			方程(9-14)
	k /$10^4 s^{-1}$	n	r^*	E /(kJ·mol^{-1})	$\lg A$/s^{-1}	r^*	$\Delta G^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})
298.4	5.223	1.05	0.993	34.5	2.74	0.995	91.8
303.2	6.211	0.91	0.996				92.9
310.2	8.816	0.98	0.993	25.2～37℃			94.2

* r 为相关系数。

由此可见,题称反应 $n=1$,$E=34.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=10^{2.74}\text{s}^{-1}$,25.2℃、30℃、37℃的 $\Delta G^{0}_{\neq}$ 值分别为 $91.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$92.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、$94.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表明该反应易在室温下进行。

9.3.2 十二烷基苯磺酸铈和硬脂酸铈的生成反应热动力学[123]

十二烷基苯磺酸铈(CDBS)和硬脂酸铈(CSA)是硝酸铵(AN)的示踪添加剂。考察制备 CDBS 和 CSA 的反应 (Scheme 9-2)和(Scheme 9-3)的热动力学行为,提供基础动力学和热力学参数:k、n、E、A、$\Delta H^{0}_{\neq}$、$\Delta S^{0}_{\neq}$、$\Delta G^{0}_{\neq}$,对于选择 CBDS 和 CSA 生产工艺条件,无疑是有益的。

$$3C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3Na+Ce(NO_3)_3 \longrightarrow (C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3)_3Ce+3NaNO_3$$

Scheme 9-2

$$3C_{17}H_{13}COOK+Ce(NO_3)_3 \longrightarrow (C_{17}H_{13}COO)_3Ce+3KNO_3$$

Scheme 9-3

实验用反应液:十二烷基苯磺酸钠溶液(A)——十二烷基苯磺酸钠,化学纯,经无水乙醇精制,在去离子水中用称量法配成 $0.21\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液;硬脂酸钾溶液(B)——硬脂酸钾,化学纯,在体积比为 1∶1 的 H_2O/乙醇溶剂中用称量法配制浓度为 $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液;硝酸亚铈溶液(C)和(D)——硝酸亚铈,分析纯,在去离子水中用称量法配制浓度为 $0.21\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液(C)和 $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液(D)。

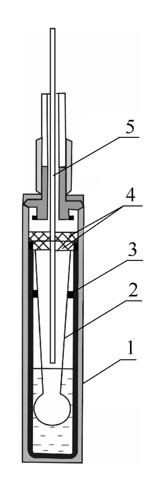


图 9-3 研究反应(Scheme 9-2)和(Scheme 9-3)用的实验装置

1. 量热池;2. 盛溶液 C 或 D 的薄壁玻璃反应器;3. 盛溶液 A 或 B 的玻璃反应器;4. 硅橡胶垫圈;5. 不锈钢棒

A、C 溶液反应(a)的热动曲线在 RD-498II 型微热量计上进行。仪器灵敏度,$66.5\mu\text{V}\cdot\text{mW}^{-1}$。使用前经 Joule 效应和 KCl 在去离子水中的溶解焓值校正,量热准确度优于 2%。实验在 20℃、25℃和 30℃进行。

B、D 溶液反应(b)的热动曲线用法国 SETARAM 公司的 Calvet 型微热量计测定。操作条件:灵敏度 $1000\mu\text{V}$,记录仪量程 25mV,走纸速率 $25\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$,积分打印时间 100s。热值校正同 RD-496II 型仪器,量热准确度在 2% 以内。实验温度选取:44.6℃、50.7℃、55.7℃和 62.8℃.

实验在如图 9-3 所示反应装置中进行。两种待反应溶液分别注入玻璃反应器和薄壁

玻璃皿。溶液量准至 0.01mL,按图 9-3 装毕后,置于热量计中恒温。待热平衡后,用快门线压碎玻璃皿,使两种溶液混合、反应,得如图 9-4 所示典型热谱曲线和如表 9-3 和表 9-4 所示反应热动数据。试验中,每一温度点做两次平行实验,再现性好。热值用基线位移公式校正。

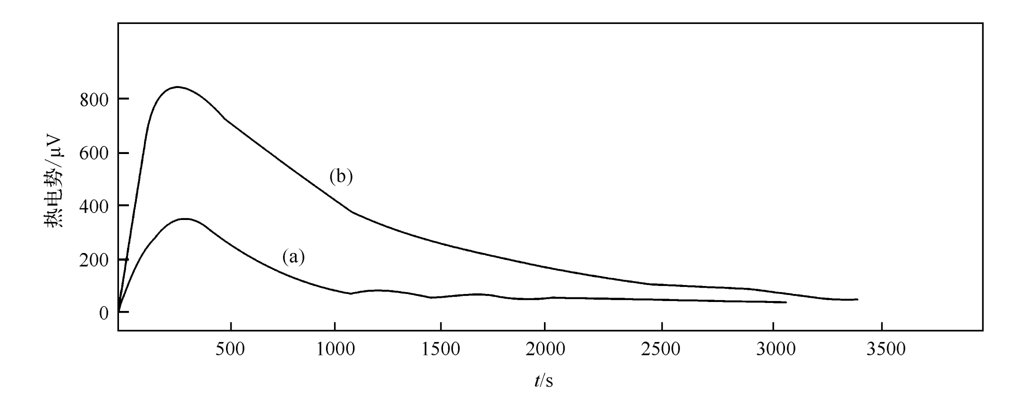


图 9-4　反应(Scheme 9-2)和(Scheme 9-3)的典型热动曲线

Scheme 9-2-反应(a),25℃;Scheme 9-3-反应(b),55.7℃

表 9-3　反应(Scheme 9-2)的热动曲线数据

293.2K			298.2K			308.2K		
t/s	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$ /(10^4J • s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	t/s	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$ /(10^4J • s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	t/s	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$ /(10^4J • s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$
260	0.978	0.261	270	1.555	0.248	260	2.059	0.326
420	0.703	0.384	420	1.233	0.380	400	1.736	0.473
580	0.689	0.483	570	0.979	0.481	540	1.285	0.591
750	0.558	0.564	720	0.778	0.559	680	0.943	0.682
910	0.461	0.630	880	0.674	0.629	820	0.743	0.750
1160	0.376	0.687	1040	0.551	0.689	960	0.590	0.802
1320	0.309	0.735	1190	0.492	0.742	1010	0.535	0.840
1490	0.250	0.777	1340	0.427	0.788	1250	0.403	0.879
1610	0.216	0.815	1490	0.355	0.830	1310	0.315	0.910
—	—	—	—	—	—	1450	0.233	0.929

由热动曲线的热谱数据和方程(9-7)~方程(9-9)及方程(9-18)得到反应(Scheme 9-2)和(Scheme 9-3)的 k、n、E、A、$\Delta H^0_{\neq}$、$\Delta S^0_{\neq}$ 和 $\Delta G^0_{\neq}$ 值列在表 9-5、表 9-6中。

表 9-4　反应(Scheme 9-3)的热动曲线数据

317.8K			323.9K			336.0K			336.0K		
t/s	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	t/s	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	t/s	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	t/s	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$
260	5.04	0.274	320	9.07	0.505	370	8.98	0.591	350	13.26	0.575
360	4.14	0.389	520	6.06	0.668	570	4.66	0.775	550	7.22	0.755
460	3.41	0.496	720	3.77	0.789	770	2.62	0.868	750	3.75	0.864
560	2.73	0.595	920	1.96	0.897	970	1.48	0.919	950	1.95	0.925
660	2.17	0.672	1120	1.37	0.926	1170	0.86	0.952	1150	0.99	0.960
760	1.84	0.718	1320	0.95	0.948	1370	0.57	0.967	1350	0.51	0.978
860	1.55	0.768	1520	0.66	0.967	1570	0.39	0.977	1550	0.42	0.984
960	1.34	0.780	1720	0.53	0.972	1770	0.33	0.979	1750	0.31	0.987
1060	1.17	0.802	1920	0.42	0.977	1970	0.22	0.983	1950	0.21	0.989
—	—	—	2120	0.32	0.984	—	—	—	—	—	—

注：反应物量是其他温度的一半；纸速为 5mm·min^{-1}；H_0=188.0kJ·mol^{-1}。

由表 9-5 和表 9-6 数据可见：①题称反应为 1 级反应，k 和 $\Delta G^0_{\neq}$ 值随温度升高而增大；② E 值低于 63kJ·mol^{-1}，说明反应(Scheme 9-2)和(Scheme 9-3)在研究温度范围内易于进行，瞬间即可完成；③题称反应的 $\Delta S^0_{\neq}$ 均为负值，说明反应体系的混乱度降低，导致生成 CDBS 和 CSA 的速率降低。

表 9-5　反应(Scheme 9-2)的 k、n、E、A、$\Delta H^0_{\neq}$、$\Delta S^0_{\neq}$ 和 $\Delta G^0_{\neq}$ 值

T/K	方程(9-7)			方程(9-9)			方程(9-16)	方程(9-18)		
	k /(10^4s^{-1})	n	r^*	E /(kJ·mol^{-1})	lg$A$/s^{-1}	r^*	$\Delta G^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta H^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta S^0_{\neq}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	r^*
293.2	0.83	1.086	0.995	38.2	2.74	0.978	94.67	35.71	200.6	0.976
298.2	1.26	0.987	0.992				95.29			
308.2	1.83	0.956	0.997				97.60			

* r 为相关系数。

表 9-6　反应(Scheme 9-3)的 k、n、E、A、$\Delta H^0_{\neq}$、$\Delta S^0_{\neq}$ 和 $\Delta G^0_{\neq}$ 值

T/K	方程(9-7)			方程(9-9)			方程(9-16)	方程(9-18)		
	k /10^4s^{-1}	n	r^*	E /(kJ·mol^{-1})	lg$A$/s^{-1}	r^*	$\Delta G^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta H^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta S^0_{\neq}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	r^*
317.8	1.94	1.09	0.998	42.73	4.30	0.992	94.50	39.88	191.2	0.991
323.9	2.40	0.98	0.999				95.80			
328.9	3.40	1.13	0.998				96.36			
336.0	4.52	1.09	0.998				97.71			

* r 为相关系数。

9.3.3 组氨酸锌配合物的生成反应热动力学[124]

实验用试剂:$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 为 AR(西安化学试剂厂);L-α-组氨酸为 BR(上海康达氨基酸厂),纯度>99.5%;去离子水电导率为 5.48×10^{-8} S·cm^{-1}。

量热实验在 RD496-Ⅲ型微热量计(中国工程物理研究院西南电子工程研究所)上进行,采用固样和溶液分开装填的体积为 15mL 的不锈钢试样池。热平衡后,用快门线同时推开参考和测量单元的试样皿,使反应物混合。操作温度分别为(298.15±0.005)K、(300.65±0.005)K、(303.15±0.005)K 和(305.65±0.005)K。实验温度下,仪器的量热常数由焦耳效应实验确定。测定结果分别为(63.994±0.042)μV·mW^{-1}、(64.000±0.034)μV·mW^{-1}、(64.308±0.027)μV·mW^{-1}、(64.412±0.064)μV·mW^{-1}。仪器的准确度与精密度通过测定 298.15K 下特纯 KCl 在去离子水中的溶解焓来确定。实验值为(17.238±0.048)kJ·mol^{-1},与文献值(17.241±0.018)kJ·mol^{-1}十分接近,表明所用量热系统准确可靠。

组氨酸锌配合物的生成反应按下式(Scheme 9-4)进行:

$$ZnSO_4 \cdot 7H_2O(s) + His(l) \longrightarrow Zn(His)^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) + 7H_2O(l) \tag{9-33}$$

在实验温度下,该反应为吸热反应。从热动力学(TK)曲线得到的实验数据列于表 9-7中。反应体系的能量变化随反应进程的不同而不同,反应速率常数 k 和反应级数 n 可由方程(9-7)得到。

表 9-7 反应热动力学数据

	298.15K		300.65K		303.15K		305.65K	
t/s	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$	$(dH/dt)_i$ /(10^4J·s^{-1})	$(H_t/H_0)_i$
100			32.12	0.148			37.44	0.139
150	15.34	0.182	27.11	0.218	35.02	0.146	30.83	0.230
200	13.88	0.226	23.82	0.277	30.71	0.204	26.28	0.310
250	12.93	0.266	21.49	0.329	27.43	0.256	22.77	0.383
300	12.14	0.302	19.69	0.375	24.82	0.304	19.89	0.450
350	11.46	0.335	18.22	0.417	22.73	0.349	17.36	0.479
400	10.99	0.366	16.96	0.455	21.02	0.390	15.11	0.572
450	10.60	0.394	15.91	0.490	19.59	0.428	13.09	0.627
500	10.32	0.422	15.00	0.522	18.46	0.464	11.30	0.679
550	10.09	0.447	14.21	0.552	17.46	0.497	9.83	0.725
600	9.84	0.472	13.52	0.579	16.59	0.532	8.56	0.769
650	9.70	0.496	12.92	0.604	15.83	0.559	7.53	0.803

注:H_0 分别为 1.275J、1.984J、2.021J 和 1.333J。

根据方程式(9-7)得到的 n、k 数据,由方程(9-9)可得到表观活化能 E 和指前因子 A 的值。活化自由能 $\Delta G^0_{\neq}$ 可由方程(9-16)得到,活化焓 $\Delta H^0_{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^0_{\neq}$ 可由方程(9-18)得到。以上所得参数列于表 9-8。

表 9-8 计算所得动力学和热力学参数

T/K	方程(9-7)			方程(9-9)			方程(9-16)	方程(9-18)		
	k /(10^4 s^{-1})	n	r^*	E /(kJ·mol^{-1})	lg$A$ /s^{-1}	r^*	$\Delta G^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta H^0_{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta S^0_{\neq}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	r^*
298.15	1.36	0.92	0.974	1.04	9.75	0.970	89.39	69.50	−66.86	0.968
300.65	1.77	1.14	0.989				89.49			
303.15	1.94	1.18	0.988				90.03			
305.65	2.92	1.06	0.992				89.76			

* r 为相关系数。

由以上实验及计算结果可知:在所研究的温度范围内,配合物的生成为一吸热反应。反应温度越高,反应速率越快,此时所研究的反应为一级反应。反应的活化能很小,反应的活化焓较小,而活化熵却较高,表明该反应易于进行。

习　　题

9-1　从热平衡方程导出体系自加速分解温度的数学表达式。

9-2　根据微量热法测得的氯乙醛和肼基甲酸乙酯在水溶液中(298.15K)生成氯亚乙基肼基甲酸乙酯的热流曲线数据

t/s	$(dH/dt)_i$/(10^3J·s^{-1})	H_i/H_∞
300	9.443	0.353
450	6.955	0.521
600	4.965	0.642
900	2.603	0.788
1200	1.516	0.867
1500	1.008	0.912
1800	0.756	0.942
2100	0.606	0.963
2400	0.505	0.978
2700	0.444	0.988

注:$H_\infty = -7290.172$mJ·g^{-1};H_i 为 i 时刻的反应热。

t/s	298.15 K		303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K		323.15 K	
	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt
200	0.3184	4.232	0.2304	8.185	0.2655	11.48	0.2256	14.34	0.2290	19.19	0.1674	23.10
250	0.4073	4.017	0.3105	7.893	0.2997	10.96	0.2997	13.89	0.3013	18.47	0.2501	22.41
300	0.4871	3.747	0.3859	7.507	0.3695	10.34	0.3695	13.27	0.3696	17.57	0.3148	21.02
350	0.5578	3.488	0.4555	7.051	0.4344	9.705	0.4344	12.58	0.4335	16.59	0.3778	19.64
400	0.6200	3.224	0.5194	6601	0.4945	9.075	0.4945	11.83	0.4928	15.73	0.4556	18.50
450	0.6744	2.981	0.5776	6.179	0.5497	8.489	0.5497	11.13	0.4524	14.75	0.5129	17.65
500	0.7220	2.739	0.6306	5.769	0.6001	7.919	0.6001	10.48	0.5981	13.89	0.5685	16.78
550	0.7633	2.522	0.6785	5.361	0.6461	7.380	0.6461	9.856	0.6445	13.07	0.6129	15.66
600	0.7993	2.30	0.7217	4.974	0.6880	6.886	0.6880	9.179	0.6868	12.26	0.6690	14.54
650	0.8304	2.129	0.7606	4.643	0.7259	6.423	0.7259	8.622	0.7253	11.52	0.7193	13.33

注：H_0＝0.142 (298.15K)，0.226 (303.15K)，0.252 (308.15K)，0.306 (298.15K)，0.356 (318.15K)，0.362J (323.15K)。

t/s	298.15 K		303.15 K		308.15 K		313.15 K		318.15 K		323.15 K	
	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J·s^{-1})	dH_i/dt
200	0.4053	22.39	0.4172	31.53	0.3929	42.69	0.4109	52.91	0.4085	72.09	0.3467	107.1
250	0.4897	19.37	0.5027	26.72	0.4742	37.16	0.4905	46.07	0.4851	62.16	0.4227	96.64
300	0.5636	16.61	0.5769	22.50	0.5452	32.18	0.5592	40.01	0.5516	53.60	0.4921	84.63
350	0.6278	14.20	0.6410	18.92	0.6069	27.84	0.6186	34.71	0.6095	46.31	0.5539	74.00
400	0.6835	12.08	0.6963	15.96	0.6605	24.09	0.6698	30.11	0.6599	40.17	0.6090	64.65
450	0.7314	10.26	0.7440	13.49	0.7070	20.85	0.7138	26.11	0.7041	34.79	0.6579	56.41
500	0.7726	8.729	0.7851	11.41	0.7473	18.07	0.7518	22.68	0.7428	30.33	0.7012	49.33
550	0.8080	7.428	0.8205	9.674	0.7822	15.63	0.7845	19.70	0.7770	26.55	0.7397	43.32
600	0.8384	6.348	0.8509	8.239	0.8123	13.62	0.8128	17.18	0.8074	23.25	0.7740	38.10
650	0.8646	5.471	0.8770	7.052	0.8385	11.94	0.8372	14.97	0.8344	20.39	0.8043	33.49

(1) 计算该液相反应热的动力学参数：n、k、$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$；

(2) 推测氯乙醛和肼基甲酸乙酯的反应历程。

9-3　根据水存在下醋酸铵与醋酸酐作用生成乙酰胺反应的速度常数：$k_{13℃}=10^{-3.62}$ L · mol^{-1} · s^{-1}，$k_{25℃}=10^{-3.18}$ L · mol^{-1} · s^{-1}，计算 Arrhenius 速度参数 A 和 E。

9-4　根据液相反应 $Mn^{2+}(aq)+2His(aq)\longrightarrow Mn(His)_2^{2+}(aq)$在不同温度下的热流曲线数据计算该反应的热动力学参数：k、n、E、A、$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$、$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$和$\Delta S_{\neq}^{\ominus}$。

9-5　根据液相反应 $Co^{2+}(aq)+2His(aq)\longrightarrow Co(His)_2^{2+}(aq)$在不同温度下的热流曲线数据计算该反应的热动力学参数：k、n、E、A、$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$、$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$和$\Delta S_{\neq}^{\ominus}$。

9-6　根据不同温度下水合氯化镧与二乙氨基荒酸二乙胺液相生成二乙氨基荒酸镧的反应热动力学数据

292.15K			295.15K			298.15K			301.15K		
t/s	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J · s^{-1})	t/s	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J · s^{-1})	t/s	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J · s^{-1})	t/s	dH_i/dt	$H_t/H_0/10^4$ /(J · s^{-1})
160	0.4789	1.0206	115	0.3843	9.2164	170	0.5258	7.8246	155	0.6913	3.1719
165	0.4954	1.0001	120	0.4021	9.0754	175	0.5424	7.6681	160	0.7117	3.0781
170	0.5117	9.8287	125	0.4197	8.9030	180	0.5586	7.4960	165	0.7314	2.9531
175	0.5276	9.6403	130	0.4370	8.7305	185	0.5746	7.3238	170	0.7503	2.8438
180	0.5432	9.4519	135	0.4540	8.5738	190	0.5902	7.1830	175	0.7684	2.7344
185	0.5586	9.2635	140	0.4707	8.4014	195	0.6055	7.0108	180	0.7858	2.5938
190	0.5736	9.0751	145	0.4870	8.2603	200	0.6205	6.8544	185	0.8023	2.4688
195	0.5883	8.8710	150	0.5030	8.1036	205	0.6351	6.6979	190	0.8180	2.3438
200	0.6026	8.6825	155	0.5187	7.9312	210	0.6493	6.5414	195	0.8329	2.2344
205	0.6167	8.4784	160	0.5341	7.7901	215	0.6632	6.3849	200	0.8470	2.1094
210	0.6304	8.2900	165	0.5491	7.6333	220	0.6768	6.2284	205	0.8603	1.9844

注：H_0=0.3132 (292.15K)，0.2103 (295.15K)，0.1742 (298.15K)，0.0750 (301.15K)。

计算该反应的热动力学参数：k、n、E、A、$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$、$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$ 和 $\Delta S_{\neq}^{\ominus}$。

第 10 章　稀释/结晶动力学

10.1　稀释/结晶生长过程的动力学方程[125]

为分析 EMs 的稀释/结晶动力学行为,使用描述晶体生长过程的通式

$$
\begin{array}{llll}
 & A(aq) \longrightarrow & A(s) & + \quad \text{heat} \\
t=0, & C_0 & 0 & 0 \\
t=t, & C & m & Q \\
t=\infty, & C_\infty & m_\infty & Q_\infty
\end{array}
$$

式中,C 为 t 时溶质的浓度;m 为时间 t 内沉淀物的质量;Q 为时间 t 内的产热量。当 $t=0$ 时,$C=C_0$,$m=0$,$Q=0$;当 $t=\infty$时,$C=C_\infty$,$m=m_\infty$,$Q=Q_\infty$。

考虑反应体系的能量变化(或产热量)与反应进度(或质量或反应分数或浓度)的关系式

$$\frac{Q}{Q_\infty}=\frac{m}{m_\infty}=\frac{C_0-C}{C_0-C_\infty} \tag{10-1}$$

和

$$\frac{C_\infty-C}{C_\infty-C_0}=\frac{m_\infty-m}{m_\infty}=\frac{Q_\infty-Q}{Q_\infty} \tag{10-2}$$

据此由式(10-1)知

$$\frac{m_\infty}{Q_\infty}\cdot Q=m \tag{10-3}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{m_\infty}{Q_\infty}\right)\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t} \tag{10-4}$$

由式(10-2)得

$$C-C_\infty=(C_0-C_\infty)\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right) \tag{10-5}$$

依据 BCF 位错理论,对过饱和溶液体系,有晶体生长速率($\mathrm{d}m/\mathrm{d}t$)表达式

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=k_1 m_\infty(C-C_\infty) \tag{10-6}$$

式中,k_1 为晶体生长速率常数。

联立式(10-4)、式(10-5)和式(10-6),得

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=k_1 Q_\infty (C_0-C_\infty)\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)=k_2\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right) \tag{10-7}$$

式中，$k_2=k_1 Q_\infty (C_0-C_\infty)$。

作 $\left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}\right)_i$-$\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)_i$ 关系图，用最小二乘法，由直线斜率得 k_2，由截距得式(10-8)中的 a。

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=k_1 Q_\infty (C_0-C_\infty)\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)+a=k_2\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)+a \tag{10-8}$$

此处

$$k_1=\frac{k_2}{Q_\infty (c_0-c_\infty)} \xlongequal{c_0 \gg c_\infty} \frac{k_2}{Q_\infty c_0} \tag{10-9}$$

联立式(10-4)、式(10-5)和式(10-8)，得

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=\left(\frac{m_\infty}{Q_\infty}\right)\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=\frac{m_\infty}{Q_\infty}\left[k_1 Q_\infty (C_0-C_\infty)\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)+a\right]$$

$$=\frac{m_\infty}{Q_\infty}[k_1 Q_\infty (C-C_\infty)+a]=k_1 m_\infty (C-C_\infty)+\frac{am_\infty}{Q_\infty} \tag{10-10}$$

同理，方程(10-6)也可表示为

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=k_1 m_\infty (C-C_\infty)+b \tag{10-11}$$

式中，b 为截距。

比较式(10-10)和式(10-11)，得 a 与 b 的关系式

$$b=\frac{am_\infty}{Q_\infty} \tag{10-12}$$

若 a 和 b 值与 k_2 和 k_1 相比足够小，则晶体生长过程的动力学方程可用式(10-6)和式(10-7)表示。

我们称式(10-6)和式(10-7)为描述稀释/结晶生长过程的热动力学方程。

10.2 应用实例

10.2.1 RDX 在 DMSO 中和 HMX 在环己酮中的结晶生长过程动力学[125]

试验用 HMX 和 RDX 系精制品。所用溶剂 DMSO 和环己酮系化学纯，前者 m.p. 16.5～19℃，d_4^{20} =1.098～1.106；后者 b.p. 154.0～156.0℃，n_D^{20} =1.4500～1.4510。所用稀释剂为 50.10% DMSO-H_2O 和 n-C_7H_{16}/CCl_4=1∶1(体积比)，体系中 H_2O 为二次蒸馏水；CCl_4 和 n-C_7H_{16} 均为化学纯，前者 b.p. 75.5～77.5℃，d_4^{20} =1.591～1.597；后者 b.p. 96.5～98.5℃，d_4^{20} =0.6830～0.6860。

HMX 和 RDX 的结晶过程热动(TK)曲线用 Calvet 微热量计测定。操作条

件:灵敏度 1000μV,记录仪量程 25mV,走纸速率 $10mm \cdot min^{-1}$,积分打印 1 次 · $10s^{-1}$。试验在稀释结晶专用反应装置中进行(图 10-1)。待结晶溶液(或纯溶剂)和稀释剂用微量注射器分别注入玻璃反应器和薄壁玻璃泡,称准至 0.1mg。按图 10-1装配后,置稀释结晶专用装置于量热计中恒温。热平衡后,用快门线压碎玻璃泡,使待结晶溶液和稀释剂混合,即得如图 10-2 所示的典型 TK 曲线。试验中,热值所用焦耳效应实验和基线位移公式作过校正,测量误差不大于 2%。结晶过程 TK 曲线用图 10-3 所示处理法得到。

30℃下结晶生长过程的热效应和算得的速度常数值示于表 10-1。

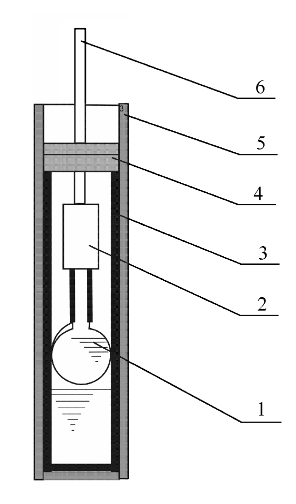


图 10-1　测定 RDX 和 HMX 稀释/结晶动力学的装置

1. 含稀释剂的单壁玻璃泡;2. 聚四氟乙烯管;3. 含 RDX 或 HMX 溶液的玻璃管;4. 硅橡胶盖;5. 量热池;6. 玻璃棒,溶液和稀释剂在玻璃管中混合

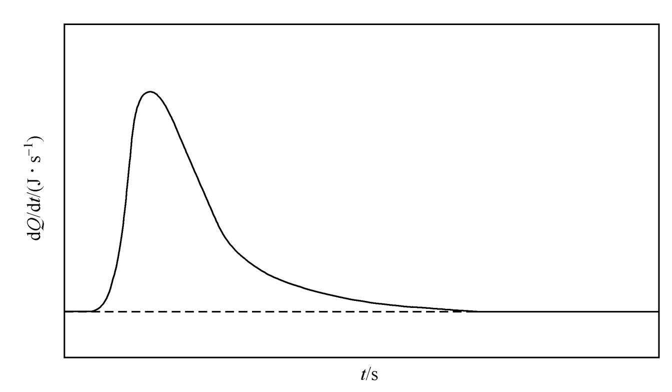


图 10-2　典型稀释/结晶过程的热动谱

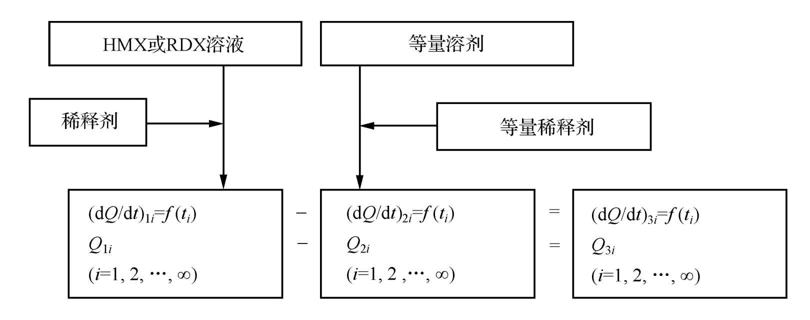


图 10-3　研究稀释/结晶动力学过程的框图

表 10-1　RDX 和 HMX 的总产热量和结晶生长动力学

序号	T/℃	溶质/g	溶剂/g	籽晶/g	稀释剂/g	Q_∞/(J·g^{-1})	$\frac{dQ}{dt}=k_2(1-\frac{Q}{Q_\infty})+a$			$\frac{dm}{dt}=km_\infty(C-C_\infty)+b$	
							$k_2\times10^4$	$a\times10^5$	r	$k\times10^3$	$a\times10^6$
1	30	RDX (0.0084)	DMSO (0.0250)	—	50.01% DMSO-H_2O (0.6896)	52.6	9.41	12.7	0.99	1.80	2.41
2						53.7	8.12	15.3	0.97	1.52	2.84
3						52.2	7.20	4.64	0.99	1.39	0.89
4						50.9	8.05	−7.78	0.99	1.59	−1.53
					平均值	52.3	8.20	6.22		1.58	1.55
5	30	RDX (0.0084)	DMSO (0.0250)	RDX (0.4000)	50.10% DMSO-H_2O (0.6896)	52.8	13.6	−27.0	0.99	2.60	−0.51
6						53.2	12.0	16.9	0.99	2.28	3.17
					平均值	53.0	12.8	−5.05		2.44	2.66
7	30	HMX (0.0022)	环已酮 (0.1000)	HMX (0.4771)	n-C_7H_{16}/CCl_4 (1∶1) (0.9655)	224	20.1	11.6	0.99	20.4	0.52
8						227	20.0	2.0	0.99	20.0	0.99
					平均值	225	20.1	6.8		20.2	0.31

注：Q_∞ 为总产热量，J·g^{-1}；dQ/dt 为 t 时的产热速率，J·s^{-1}；k_2 为结晶生长速率常数，J·s^{-1}；Q 为 t 时的产热量，J；a 为常数，J·s^{-1}；dm/dt 为 t 时结晶生长速率，g·s^{-1}；k 为结晶生长速率常数，s^{-1}；m_∞ 为已沉积固体的质量，g；C 为溶液中溶质的浓度(g/100 g 溶剂)；C_∞ 为平衡饱和浓度(g/100g 溶剂)；b 为常数，g·s^{-1}。

为了便于读者了解 k 和 b 的计算方法,对表 10-1 中序号 1 和序号 6 的数据进行了计算。

对溶质 RDX

$$\frac{0.0084}{C_0}=\frac{0.0250+0.6896}{100}$$

有 RDX 籽晶时

$$k=\frac{k_2}{Q_\infty C_0}=\frac{12.0\times10^{-4}\,\mathrm{J\cdot s^{-1}}}{53.2\mathrm{J\cdot g^{-1}}\times0.0084\mathrm{g}\times\dfrac{(100\times0.0084)\mathrm{g}}{(0.0250+0.6896)\mathrm{g}}}=2.28\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$$

$$b=\frac{am_\infty}{Q_\infty}=\frac{16.9\times10^{-5}\,\mathrm{J\cdot s^{-1}}\times0.0084\mathrm{g}}{53.2\mathrm{J\cdot g^{-1}}\times0.0084\mathrm{g}}=3.17\times10^{-6}\,\mathrm{g\cdot s^{-1}}$$

无 RDX 籽晶时

$$k=\frac{k_2}{Q_\infty C_0}=\frac{9.41\times10^{-4}\,\mathrm{J\cdot s^{-1}}}{52.6\mathrm{J\cdot g^{-1}}\times0.0084\mathrm{g}\times\dfrac{(100\times0.0084)\mathrm{g}}{(0.0250+0.6896)\mathrm{g}}}=1.80\times10^{-3}\,\mathrm{s^{-1}}$$

$$b=\frac{am_\infty}{Q_\infty}=\frac{12.7\times10^{-5}\,\mathrm{J\cdot s^{-1}}}{52.6\mathrm{J\cdot g^{-1}}\times0.0084\mathrm{g}}=2.41\times10^{-6}\,\mathrm{g\cdot s^{-1}}$$

由表 10-1 可知:①对 RDX 在 DMSO 中的结晶和 HMX 在环己酮中的结晶,由于晶体生长动力学方程的截距项值远小于方程的斜率项值,因此可视 b 为零。这一实验事实说明,在表 10-1 所示实验条件下,RDX 和 HMX 的晶体生长过程可用 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t=km_\infty(C-C_\infty)$ 描述,它符合 Burton-Cabrera-Frank 的位错理论模型。②在本实验条件下,HMX 的结晶热比 RDX 的结晶热大 4 倍左右,加入 RDX 籽晶可增大 RDX 的晶体生长速度常数。

10.2.2 HMX 在 HNO_3 中的结晶生长过程动力学[126]

试验用 HNO_3 浓度,95.68%;实验操作同文献[125]。结果如表 10-2 所示。据此可知:因 $k_2\gg a$, $k\gg b$,故 HMX 在 HNO_3 中的稀释结晶生长过程符合 Burton-Cabrera-Frank 的位错理论,可用

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}=k_2\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)$$

和

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t}=km_\infty(C-C_\infty)$$

描述。

表 10-2　HMX 在 HNO_3 中的总产热量和结晶生长动力学

序号	T/℃	溶质/g	溶剂/g	籽晶/g	稀释剂/g	Q_∞/(J·g^{-1})	$\frac{dQ}{dt}=k_2(1-\frac{Q}{Q_\infty})+a$			$\frac{dm}{dt}=km_\infty(C-C_\infty)+b$	
							k_2	a	r	$k\times10^2$	$a\times10^6$
1	34	HMX(0.3648)	HNO_3 (2.8685)	—	H_2O (0.7910)	257	22.3	−0.21	0.99	2.39	−8.2
2						270	24.6	−0.46	0.99	2.31	−15.7
					平均值	264	23.4	−0.34		2.35	−12.0
3	34	HMX(0.3819)	HNO_3 (2.8685)	HMX(0.2089)	H_2O (0.7910)	268	25.1	−1.34	0.95	2.35	−50.0
4						253	47.5	−4.73	0.97	4.71	−187
					平均值	261	36.3	−3.04		3.53	−119

10.2.3　FOX-7 在 DMSO/H_2O 中的稀释结晶生长过程动力学[127]

FOX-7 在 DMSO/H_2O 中的稀释结晶生长过程在表 10-3 所示的实验条件下进行，所得原始数据如表 10-4 所示。

表 10-3　FOX-7 在 DMSO/H_2O 体系中的稀释结晶过程实验条件

序号	T/K	m_{sample}/g	m_{DMSO}/g	m_{water}/g
1	301.15	0.0104	1.2101	1.0003
2	308.15	0.0136	1.2112	1.0008
3	313.15	0.0102	1.2098	1.0010
4	318.15	0.0115	1.2106	1.0015

表 10-4　FOX-7 在 DMSO/H_2O 体系中的稀释结晶过程原始数据

t/s	$(dQ/dt)_i$/(mJ·s^{-1})			
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
200		0.2100	0.1875	0.6174
230	0.1273	0.1987	0.1796	0.5849
260	0.1224	0.1862	0.1712	0.5502
290	0.1171	0.1727	0.1629	0.5143
320	0.1113	0.1597	0.1544	0.4787
350	0.1053	0.1475	0.1460	0.4410
380	0.0992	0.1365	0.1377	0.4046
410	0.0931	0.1261	0.1297	0.3720
440	0.0873	0.1165	0.1219	0.3372
470	0.0814	0.1074	0.1141	0.3056
500	0.0758	0.0989	0.1068	0.2758
530	0.0704	0.0909	0.0997	0.2482
560	0.0652	0.0832	0.0930	0.2223
590	0.0604	0.0760	0.0865	0.1979
620	0.0558	0.0693	0.0803	0.1756
650	0.0515	0.0629	0.0745	0.1548
680	0.0474	0.0570	0.0690	0.1363
710	0.0435	0.0514	0.0638	0.0885
740	0.0400			

各温度下结晶生长过程的热效应和算得的速率常数值示于表 10-5。

表 10-5 FOX-7 在 DMSO/H_2O 体系中的稀释结晶生长过程动力学

T/K	Q_∞ /(J·g^{-1})	$\frac{dQ}{dt}=Q_\infty k_1\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^n$			$\frac{dQ}{dt}=k_2\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)+a$			$\frac{dm}{dt}=km_\infty(c-c_\infty)+b$	
		k_1 /$10^3 s^{-1}$	n	r	k_2 /(10^3J·s^{-1})	a /(10^3J·s^{-1})	r	$k\cdot10^5$	$b\cdot10^7$
301.15	124.4	0.61	0.7543	0.9991	0.03	0.013	0.9970	4.91	1.05
308.15	209.9	1.01	0.7587	0.9961	0.19	0.033	0.9963	5.92	1.57
313.15	235.1	1.24	0.7454	0.9991	0.27	0.046	0.9967	13.6	1.96
318.15	464.8	1.89	0.7222	0.9982	0.94	0.21	0.9977	18.5	4.52

$k_2>a, k\gg b$ 的事实表明，FOX-7 在 DMSO/H_2O 体系中的稀释结晶生长过程符合 Burton-Cabrera-Frank 的位错理论。

将表 10-5 中的数据 T_i、k_i($i=1,2,3,4$)代入 Arrhenius 方程

$$\ln k=\ln A-\frac{E}{RT} \tag{10-13}$$

由最小二乘法得 $E=5.098\times10^4$ J·mol^{-1}，$A=10^{5.66}$ s^{-1}。表明该反应在 301.15～318.15K 易于发生。

习 题

10-1 根据 RDX 和 HMX 稀释/结晶生长过程的热动力学数据：

实验条件 No.1					实验条件 No.2				
温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂	温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂
30℃	RDX (0.0084g)	DMSO (0.0250g)	—	50.1% DMSO-H_2O (0.6896g)	30℃	RDX (0.0084g)	DMSO (0.0250g)	RDX (0.4000g)	50.1% DMSO-H_2O (0.6896g)

t/s	$(dH/dt)_i$/(10^4J·s^{-1})	$(H_t)_i$/10^2J	t/s	$(dH/dt)_i$/(10^4J·s^{-1})	$(H_t)_i$/10^2J
210	6.991	2.761	210	10.00	15.69
240	6.255	5.146	240	8.841	18.58
270	6.092	7.155	270	8.251	21.13
300	5.573	9.372	300	7.372	23.47
330	5.196	11.00	330	6.640	25.61
360	4.749	12.84	360	6.050	27.61
390	4.297	14.69	390	5.460	29.54
420	4.134	16.15	420	5.012	30.96

续表

实验条件 No.1					实验条件 No.2				
温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂	温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂
30℃	RDX (0.0084g)	DMSO (0.0250g)	—	50.1% DMSO-H_2O (0.6896g)	30℃	RDX (0.0084g)	DMSO (0.0250g)	RDX (0.4000g)	50.1% DMSO-H_2O (0.6896g)

t/s	$(dH/dt)_i/(10^4 J \cdot s^{-1})$	$(H_t)_i/10^2 J$	t/s	$(dH/dt)_i/(10^4 J \cdot s^{-1})$	$(H_t)_i/10^2 J$
450	3.686	17.61	450	4.711	32.76
480	3.655	19.08	480	4.263	34.18
510	3.502	20.17	510	4.100	35.19
540	3.197	21.25	540	3.937	36.40
570	3.033	22.38	570	3.494	37.61
600	2.870	23.47	600	3.188	38.66
630	2.506	24.31	630	3.025	39.66
660	2.544	25.48	660	2.720	40.67
690	2.523	26.40	690	2.845	41.51
720	2.218	27.15	720	2.540	42.17
750	2.054	28.07	750	2.234	42.97
780	1.891	28.79	780	2.075	43.81
810	1.728	29.33	810	2.054	44.21
840	1.565	30.25	840	1.895	44.65
∞	0	42.72	∞	0	44.73

实验条件 No.3					实验条件 No.4				
温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂	温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂
30℃	HMX (0.0022g)	环己酮 (0.1000g)	HMX (0.4771g)	n-C_7H_{16}/CCl_4(1∶1) 0.9555g	30℃	HMX (0.3648g)	HNO_3 (2.8685g)	—	H_2O (0.7910g)

t/s	$(dH/dt)_i/(10^5 J \cdot s^{-1})$	$(H_t)_i/10^2 J$	t/min	$(dH/dt)_i/(J \cdot min^{-1})$	$(H_t)_i/J$
210	118.2	22.18	1.25	19.54	6.109
240	98.24	26.57	1.50	19.63	10.79
270	88.20	30.59	2.00	19.87	19.25
300	80.75	34.06	2.25	21.34	25.44
330	68.16	36.78	2.50	15.77	29.62
360	58.12	39.16	2.75	13.81	33.30
390	46.69	41.34	3.00	13.43	37.28
420	40.96	43.18	5.50	6.987	62.59
450	35.19	44.60	6.50	5.565	68.53

续表

实验条件 No.3					实验条件 No.4				
温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂	温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂
30℃	HMX (0.0022g)	环己酮 (0.1000g)	HMX (0.4771g)	n-C_7H_{16}/CCl_4(1∶1) 0.9555g	30℃	HMX (0.3648g)	HNO_3 (2.8685g)	—	H_2O (0.7910g)

t/s	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(10^5\mathrm{J\cdot s^{-1}})$	$(H_t)_i/10^2\mathrm{J}$	t/min	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{J\cdot min^{-1}})$	$(H_t)_i$/J
480	26.61	44.73	7.50	4.770	74.27
510	22.30	46.78	8.50	3.138	78.58
540	17.99	47.66	10.5	2.887	83.89
570	12.26	48.37	12.5	2.092	87.70
600	7.949	48.91	13.5	1.674	89.62
630	3.598	49.21	14.5	1.297	90.88
∞	0	49.33	∞	0	93.64

实验条件 No.5					实验条件 No.6				
温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂	温度	溶质	溶剂	籽晶	稀释剂
34℃	HMX (0.3684g)	HNO_3 (2.8685g)	HMX (0.2089g)	H_2O (0.7910g)	34℃	HMX (0.3684g)	HNO_3 (2.8685g)	HMX (0.2089g)	H_2O (0.7910g)

t/mim	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{J\cdot min^{-1}})$	$(H_t)_i$/J	t/min	$(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i/(\mathrm{J\cdot min^{-1}})$	$(H_t)_i$/J
1.00	42.63	30.54	5.50	5.397	77.65
1.25	24.02	38.45	7.50	3.556	83.81
1.50	14.39	43.39	9.50	2.176	88.70
1.75	13.22	46.40	12.5	1.297	94.14
2.00	9.623	49.54	∞	0	102.4
2.75	8.326	56.44			

T/℃	H_∞/(J·g^{-1})	$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=H_\infty k\left(1-\frac{H}{H_\infty}\right)^n$			$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=k_2\left(1-\frac{H}{H_\infty}\right)+a$			$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}=km_\infty(C-C_\infty)+b$	
		$k/10^3\mathrm{s^{-1}}$	n	r	$k_2/(10^4\mathrm{J\cdot s^{-1}})$	$a/(10^5\mathrm{J\cdot s^{-1}})$	r	$k/10^3\mathrm{s^{-1}}$	$b/(10^6\mathrm{g\cdot s^{-1}})$
30	50.86								
30	53.25								
30	224.2								
34	256.7								
34	268.1								

将计算值 k、n、r、k_2、a、k 和 b 填于表中相应空白处。

10-2　根据微热量计测得298.15K时$Zn(Val)SO_4 \cdot H_2O$在丙酮-水混合溶剂中的稀释/结晶过程热动力学曲线数据和热动力学方程：

t/s	总反应过程(1) t时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻		结晶过程(3) t时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{1i}$ /(10^3J·s^{-1})	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{2i}$ /(10^3J·s^{-1})	产热量 $-Q_{3i}$/mJ	产热速率 $-(dQ/dt)_{3i}$ /(10^3J·s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
150	1624.91	16.56	3810.29	22.45			
160	1792.22	16.59	4045.13	22.36			
170	1959.57	16.57	4279.84	22.22			
180	2126.43	16.50	4505.43	22.05			
190	2292.37	16.38	4721.98	21.84			
200	2456.97	16.23	4929.55	21.61			
210	2619.86	16.04	5128.57	21.36			
220	2780.68	15.82	5319.29	21.08			
230	2939.17	15.57	5501.99	20.80			
240	3095.11	15.31	5676.98	20.50	2581.87	5.19	0.4755
250	3248.26	15.02	5844.56	20.18	2596.30	5.16	0.4781

总产热量：$Q_{1\infty}=15\ 494.524$mJ，$Q_{2\infty}=20\ 924.576$mJ，$Q_{3\infty}=-5\ 430.052$mJ。

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量 Q_∞ /(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				k_2/(10^3J·s^{-1})	a/(10^4J·s^{-1})	k_1/(10^3s^{-1})	b/(10^7g·s^{-1})
$Zn(Val)SO_4 \cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	1023	9.70	1.00		
(0.0059)	(0.1994)	(1.5800)	1020	9.75	1.50		
			1015	9.72	2.00		
			1030	9.69	4.00		
			1028	9.68	3.70		
			1017	9.74	2.60		
		平均值	1022	9.71	2.47		

计算结晶生长过程中相应各t时刻的产热量Q_{3i}、产热速率$\left(\frac{dQ}{dt}\right)_{3i}$、总产热量$Q_{3\infty}$、动力学方程中的$k_1$和$b$值，并填入表中相应空白处。

10-3 根据微热量计测得 298.15K 时 $Zn(Thr)SO_4 \cdot H_2O$ 在丙酮-水混合溶剂中的稀释/结晶过程热动力学曲线数据和热动力学方程：

t/s	总反应过程(1) t时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻		结晶过程(3) t时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{1i}$ /(10^3 J·s^{-1})	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{2i}$ /(10^3 J·s^{-1})	产热量 Q_{3i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{3i}$ /(10^3 J·s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
365	6358.26	1.3541	3536.17	1.2209			
370	6430.56	1.3497	3598.03	1.2192			
375	6501.40	1.3447	3659.80	1.2165			
380	6570.90	1.3390	3721.39	1.2128			
385	6638.97	1.3337	3782.39	1.2092			
390	6705.69	1.3296	3844.04	1.2065			
395	6771.11	1.3254	3905.15	1.2034			
400	6835.19	1.3209	3966.09	1.1996			

总产热量：$Q_{1\infty}=-13\ 814.14$mJ，$Q_{2\infty}=-10\ 507.16$mJ，$Q_{3\infty}=-3306.98$mJ。

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量$-Q_\infty$ /(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				k_2/(10^3 J·s^{-1})	a/(10^4 J·s^{-1})	k_1/10^3 s^{-1}	b/(10^7 g·s^{-1})
$Zn(Thr)SO_4 \cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	258	8.4	1		
(0.0149)	(0.4990)	(1.1850)	255	8.36	2		
			264	8.45	3.5		
			260	8.41	2.7		
			250	8.39	4.1		
			251	8.47	1.5		
		平均值	256	8.41	2.47		

计算结晶生长过程中相应各 t时刻的产热量 Q_{3i}、产热速率$(dQ/dt)_{3i}$、总产热量 $Q_{3\infty}$、动力学方程中的 k_1 和 b值，并填入表中相应空白处。

10-4 根据微量热计测得 298.15K 时 $Zn(Phe)SO_4 \cdot H_2O$ 在丙酮-水混合溶剂中的稀释/结晶过程热动力学曲线数据和热动力学方程：

t/s	总反应过程(1) t时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻		结晶过程(3) t时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率$(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_{1i}$ /$(10^3 \mathrm{J \cdot s^{-1}})$	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率$(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_{2i}$ /$(10^3 \mathrm{J \cdot s^{-1}})$	产热量 Q_{3i}/mJ	产热速率$(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_{3i}$ /$(10^3 \mathrm{J \cdot s^{-1}})$	Q_{3i}/Q_∞
620	3795.91	4.84	5386.55	5.05			
630	3823.86	4.69	5427.43	4.94			
640	3852.81	4.55	5467.24	4.84			
650	3882.81	4.41	5506.03	4.74			
660	3908.71	4.28	5543.83	4.64			
670	3935.22	4.15	5580.68	4.55			
680	3958.76	4.04	5616.63	4.46			
690	3980.38	3.92	5651.70	4.38			
700	4002.75	3.80	5685.96	4.30			

总产热量：$Q_{1\infty}$=16 894.82mJ，$Q_{2\infty}$=18 582.69mJ，$Q_{3\infty}$=−1687.87mJ。

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量-Q_∞ /$(\mathrm{J \cdot g^{-1}})$	结晶生长过程热动力学方程 $\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $\mathrm{d}m/\mathrm{d}t=k_1 m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				k_2/$(10^3 \mathrm{J \cdot s^{-1}})$	a/$(10^4 \mathrm{J \cdot s^{-1}})$	k_1/$10^3 \mathrm{s^{-1}}$	b/$(10^7 \mathrm{g \cdot s^{-1}})$
$Zn(Phe)SO_4 \cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	272	5.1	2		
(0.0069)	(0.1994)	(1.4200)	268	5	2.5		
			269	5.3	1.8		
			270	5.6	2.8		
			275	5.5	1.9		
			272	4.9	2.4		
		平均值	271	5.23	2.23		

计算结晶生长过程相应各 t时刻的产热量 Q_{3i}、产热速率$(\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)_{3i}$、总产热量 $Q_{3\infty}$、动力学方程中的 k_1 和 b值，并填入表中相应空白处。

10-5　根据微热量计测得 298.15K 时 $Zn(Met)SO_4 \cdot H_2O$ 在丙酮-水混合溶剂中的稀释/结晶过程中热动力学曲线数据和热动力学方程：

t/s	总反应过程(1) t时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻		结晶过程(3) t时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{1i}$ /$(10^3 J \cdot s^{-1})$	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{2i}$ /$(10^3 J \cdot s^{-1})$	产热量 Q_{3i}/mJ	产热速率$(dQ/dt)_{3i}$ /$(10^3 J \cdot s^{-1})$	Q_{3i}/Q_∞
200	4925.14	2.009	4934.31	2.738			
225	5540.08	1.849	5595.13	2.574			
250	6128.68	1.681	6213.89	2.401			
275	6645.14	1.519	6789.34	2.230			
300	7204.62	1.348	7322.60	2.063			
325	7653.79	1.194	7818.04	1.902			
350	8091.91	1.045	8268.23	1.752			
375	8471.84	0.909	8684.86	1.610			
400	8839.75	0.778	9067.20	1.476			
415	8840.52	0.736	9280.99	1.402			
425	8760.01	0.721	9417.43	1.354			
450	8987.17	0.623	9738.32	1.241			

总产热量：$Q_{1\infty}=17\ 769.97$mJ，$Q_{2\infty}=22\ 292.64$mJ，$Q_{3\infty}=-4\ 522.67$mJ。

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量$-Q_\infty$ /$(J \cdot g^{-1})$	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $dm/dt=k_1 m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				$k_2/(10^3 J \cdot s^{-1})$	$a/(10^4 J \cdot s^{-1})$	$k_1/10^3 s^{-1}$	$b/(10^7 g \cdot s^{-1})$
$Zn(Met)SO_4 \cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	1443	6.8	5		
(0.0033)	(0.0997)	(2.3700)	1440	6.79	4.5		
			1450	6.77	5.2		
			1447	6.82	5.3		
			1444	6.8	4.7		
			1449	6.75	4.4		
		平均值	1446	6.79	4.85		

计算结晶生长过程相应各 t时刻的产热量 Q_{3i}、产热速率$(dQ/dt)_{3i}$、总产热量 $Q_{3\infty}$、动力学方程中的 k_1 和 b值，并填入表中相应空白处。

10-6　依据 Burton-Cabrera-Frank 的位错理论，导出稀释/结晶生长速率表达式

$$\frac{dm}{dt}=k_1 m_\infty(C-C_\infty)$$

10-7　采用《水析结晶法》，能从 HMX(或 RDX)的浓 HNO_3(或纯 DMSO 或 CH_3COCH_3)溶液中析出 HMX(或 RDX)吗？

10-8　试由生成半径为 r 的球形晶核的 ΔG 表达式

$$\Delta G = \Delta G_S + \Delta G_V = 4\pi r^2 \sigma' + \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_v$$

导出描述晶核临界半径 r_{cri} 的数学表达式

$$r_{cri} = -2\sigma'/\Delta G_v$$

式中，ΔG 为溶液中溶质以晶体形态析出时引起体系自由能的变化；ΔG_S 为晶体析出时产生的固-液界面所增加的表面自由能，它正比于固体颗粒的表面积；ΔG_V 为溶质从溶液中转变为晶体时的相变自由能，它正比于固体颗粒的体积；σ' 为固-液界面的比表面能；ΔG_v 为单位体积的溶质其晶态时与处于该浓度的溶液中时两种状态的自由能之差。

第 11 章　水合焓的估算和环脲化合物吸湿/水解过程的热行为

11.1　NTO 负一价离子水合焓 $\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$的估算

11.1.1　$\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$的热力学含义

NTO 稀土金属配合物在水中的溶解焓来自 NTO 稀土配合物分子或离子(M^{3+}、NTO^-)的水合作用、分子和离子间的聚集和分散程度的变化。水合作用是水分子在离子(M^{3+}、NTO^-)周围做定向推列，形成稳定水合离子的过程，这个过程伴随一定能量的释放，该能量在数值上等于 NTO 稀土金属配合物正、负离子水合焓[$\Delta_h H_m^\ominus(M^{n+})$、$\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$]之和 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n+}+NTO^-)$。其中，$\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$称 NTO 负离子的标准水合焓。该值在实验上无法单独测得，只能通过热化学计算和水合焓的加和性原则算得。

11.1.2　$\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$的估算方法[128]

由气态阴、阳离子[$NTO^-(g)$、$M^{n+}(g)$]和水分子形成晶体 $M(NTO)_n \cdot mH_2O(cr)$的反应式

$$M^{n+}(g)+nNTO^-(g)+mH_2O(g)\xrightarrow{\Delta H_L^\ominus[M(NTO)_n\cdot mH_2O,cr]} M(NTO)_n\cdot mH_2O(cr) \qquad (11\text{-}1)$$

和 298.15K 下该晶体在水中的溶解反应式

$$M(NTO)_n\cdot mH_2O(cr)\xrightarrow{\Delta_{sol}H_m^\ominus[M(NTO)_n\cdot mH_2O,cr],aq} M^{n+}(aq,\infty)+nNTO^-(aq,\infty)+mH_2O(l) \qquad (11\text{-}2)$$

相加，得水合反应式

$$M^{n+}(g)+nNTO^-(g)+mH_2O(g)\xrightarrow{\Delta_h H_m^\ominus[M^{n+}+NTO^-+H_2O],aq} M^{n+}(aq,\infty)+nNTO^-(aq,\infty)+mH_2O(l) \qquad (11\text{-}3)$$

式中，$\Delta H_L^\ominus[M(NTO)_n\cdot mH_2O,cr]$、$\Delta_{sol}H_m^\ominus[M(NTO)_n\cdot mH_2O,cr]$和 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n+}+NTO^-+H_2O)$分别为 $M(NTO)_n\cdot mH_2O$ 的晶格焓、在水中的溶解焓和水合焓。

由式(11-1)～式(11-3)知

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^- + H_2O) = \Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr] + \Delta_{sol} H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr] \tag{11-4}$$

或

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^- + H_2O) = \Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr] + \Delta nRT + \Delta_{sol} H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr] \tag{11-5}$$

式中，$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr]$ 为 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格能；$\Delta n = -(1 + n + m)$；R 为通用气体常数；$T = 298.15K$。

由式(11-3)，知

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^- + H_2O) = \Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, aq, \infty) + n\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, aq, \infty) + m\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l) - \Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, g) - n\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, g) - m\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, g) \tag{11-6}$$

由水合反应

$$M^{n+}(g) + nNTO^-(g) \xrightarrow{\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-), aq} M^{n+}(aq, \infty) + nNTO^-(aq, \infty) \tag{11-7}$$

知

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-) = \Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, aq, \infty) + n\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, aq, \infty) - \Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, g) - n\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, g) \tag{11-8}$$

由加和性原则，知

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-) = \Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+}) + n\Delta_h H_m^{\ominus}(NTO^-) \tag{11-9}$$

由式(11-6)减式(11-8)，得

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^- + H_2O) = \Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-) + m\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l) - m\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, g) \tag{11-10}$$

由式(11-8)，知

$$\Delta_h H_m^{\ominus}(NTO^-) = [\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-) - \Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+})]/n \tag{11-11}$$

上述各式中，$\Delta_f H_m^{\ominus}$ 为标准生成焓。

一旦从热化学实验知 $\Delta_{sol} H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr]$，由热化学计算得 $\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr]$、$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^- + H_2O)$、$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+} + NTO^-)$、$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O, cr]$，从热化学手册中查得 $\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+})$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, aq, \infty)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+}, g)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, g)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^-, aq, \infty)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l)$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, g)$，可从方程(11-4)[或方程(11-5)]、方程(11-10)和方程(11-11)或方程(11-8)和方程(11-11)算得 NTO 负一价离子的水合焓 $\Delta_h H_m^{\ominus}(NTO^-)$。

表 11-1　Mn^{+} 和 NTO^{-} 的水合焓, M^{n+}(aq,∞)、M^{n+}(g)、NTO^{-}(aq,∞)、NTO^{-}(g)* 、H_2O(l)和 H_2O(g)标准生成焓及 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的晶格焓、水中的溶解焓和晶格能

$M(NTO)_n \cdot mH_2O$	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n+})$[130] /(kJ·mol^{-1})	$\Delta H_m^{\ominus}(M^{n+},aq,\infty)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta H_m^{\ominus}(M^{n+},g)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta H_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ /kJ·mol^{-1})	$\Delta_{sol} H_m^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta U_L^{\ominus}[M(NTO)_n \cdot mH_2O,cr]$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n+}+NTO^{-})$ /(kJ·mol^{-1}) 路径 1	路径 2	路径 3	平均值	$\Delta_h H_m^{\ominus}(NTO^{-})$ /(kJ·mol^{-1})
$Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	−3583	−723.41	4215.4	−4395.08	33.89±0.38	−4370.28	−4097.13±0.38	−4097.12±0.38	−4098.81±6.3	−4097.69±2.11	−171.56±0.70
$La(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3296	−707.10	3904.5	−4120.36	41.01±0.25	−4093.08	−3771.28±0.25	−3771.27±0.25	−3771.60±6.3	−3771.38±2.10	−158.46±0.70
$Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3337	−696.22	3963.9	−4168.86	40.93±0.24	−4141.58	−3819.86±0.24	−3819.85±0.24	−3820.12±6.3	−3819.94±2.10	−160.98±0.70
$Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3405	−704.59	4002.0	−4211.66	37.27±0.36	−4184.38	−3866.32±0.36	−3866.31±0.36	−3866.59±6.3	−3866.41±2.11	−153.80±0.70
$Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O$	−3420	−696.22	4041.3	−4288.44	39.15±0.41	−4258.68	−3897.21±0.41	−3897.20±0.41	−3897.52±6.3	−3897.31±2.11	−159.10±0.70
$Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3500	−691.62	4095.3	−4304.36	49.63±0.24	−4277.08	−3946.66±0.24	−3946.65±0.24	−3946.92±6.3	−3946.74±2.10	−148.91±0.70
$Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3600	−605.00	4230.9	−4352.06	48.09±0.29	−4324.78	−3995.90±0.29	−3995.89±0.29	−3995.90±6.3	−3995.90±2.10	−131.97±0.70
$Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O$	−3470	−686.18	4165.6	−4370.06	50.19±0.13	−4342.78	−4011.80±0.13	−4011.79±0.13	−4011.78±6.3	−4011.79±2.10	−180.60±0.70
$Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	−3540	−682.83	4197.0	−4302.00	42.14±0.17	−4289.68	−4039.81±0.17	−4049.80±0.17	−4039.83±6.3	−4043.15±2.10	−167.72±0.70
$Dy(NTO)_3 \cdot 5H_2O$	−3750	−698.73	4206.6	−4326.80	41.46±0.22	−4314.48	−4065.29±0.22	−4075.28±0.22	−4065.33±6.3	−4068.63±2.10	−106.21±0.70
$Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O$	−3740	−674.46	4318.9	−4516.38	36.31±0.25	−4491.58	−4216.01±0.25	−4216.00±0.25	−4153.36±6.3	−4195.12±2.10	−151.71±0.70
										平均值	−153.73±0.21

注：路径 1 为方程(4)、方程(10)；路径 2 为方程(5)、方程(10)；路径 3 为方程(6)、方程(10)或方程(8)。

$\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^{-},aq,\infty) = -(94.3 \pm 2.1)$ kJ·mol^{-1}, $\Delta_f H_m^{\ominus}(NTO^{-},g) = -374.30$ kJ·mol^{-1}, $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l) = -285.83$ kJ·mol^{-1}, $\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,g) = -241.82$ kJ·mol^{-1}，引自文献[128]、[129]、[43]。

表 11-2　用方程(11-13)和取自文献[112]的 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$ 和 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$ 估算得 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$ 值

序号	$M^{n\pm}$	$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1}) 计算值	$-\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1}) 文献值[130]	误差/%	序号	$M^{n\pm}$	$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1}) 计算值	$-\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1}) 文献值[130]	误差/%
1	Ag^{+}	1019.2	105.6	479.9	473	−1.5	20	Mg^{2+}	2348.5	−466.9	1947.9	1921	−1.4
2	Al^{3+}	5484.0	−531.4	4714.1	4665	−1.1	21	Mn^{2+}	2519.2	−220.7	1872.5	1841	−1.7
3	Ba^{2+}	1660.5	−537.6	1330.6	1305	−2.0	22	Hg^{2+}	2890.4	171.1	1851.8	1824	−1.5
4	Be^{2+}	2993.2	−382.8	2508.6	2494	−0.6	23	Ni^{2+}	2930.1	−54.0	2116.7	2105	−0.6
5	Cd^{2+}	2623.5	−75.9	1832.0	1807	−1.4	24	Pd^{2+}	3069.4	149.0	2053.0	1989	−3.2
6	Ce^{3+}	3963.9	−696.2	3358.9	3337	−0.7	25	Pr^{3+}	4002.0	−704.6	3405.4	3405	0
7	Cr^{2+}	2653.5	−143.5	1929.5			26	Ra^{2+}	1659.8	−527.6	1319.9		
8	Co^{2+}	2841.6	−58.2	2032.3	1996	−1.8	27	Sr^{2+}	1790.6	−545.8	1468.9	1443	−1.8
9	Co^{3+}	6080.1	92.0	4686.9			28	Tl^{+}	777.73	5.4	338.7		
10	Cu^{+}	1090.1	71.7	584.7	593	1.4	29	Tl^{3+}	5639.2	196.7	4141.4		
11	Cu^{2+}	3054.0	64.8	2121.8	2100	−1.0	30	Th^{4+}	7016.6	−769.0	6050.7		
12	Eu^{2+}	1820.0	−527.2	1479.8			31	Tm^{3+}	4297.0	−697.9	3693.7	3650	−1.2
13	Ga^{3+}	5815.8	−211.7	4726.3			32	Sn^{2+}	2431.1	−8.8	1572.4	1556	−1.1
14	H^{+}	1536.2	0	1102.5	1091	−1.1	33	Yb^{3+}	4381.9	−674.5	3755.2	3740	−0.4
15	In^{3+}	5345.3	−104.6	4148.7			34	Zn^{2+}	2782.7	−153.9	2069.2	2046	−1.1
16	Fe^{2+}	2752.2	−89.1	1973.9			35	Br^{-}	−233.9	−121.5	321.4	348	7.6
17	Fe^{3+}	5714.9	−48.5	4462.3	4430	−0.7	36	Cl^{-}	−246.0	−167.2	354.9	378	6.1
18	La^{3+}	3904.5	−707.1	3310.4	3296	−0.4	37	F^{-}	−270.7	−332.6	495.7	524	5.4
19	Pb^{2+}	2373.4	−1.7	1507.6	1481	−1.8	38	I^{-}	−196.7	−55.2	292.3	308	5.1

表 11-3 用方程(11-13)和 $\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n\pm})$、$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},aq,\infty)$ 或 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},g)$估算得 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},aq,\infty)$和 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},g)$值

序号	$M^{n\pm}$	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},g)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},aq,\infty)$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1})	序号	$M^{n\pm}$	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},g)$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},aq,\infty)$ /(kJ·mol^{-1})	$-\Delta_h H_m^{\ominus}(M^{n\pm})$ /(kJ·mol^{-1})
1	BF_4^-	−1734.6	−1574.9	274	19	NO_2^-	−133.3	−104.6	405
2	BrO_3^-	−151.8	−67.1	349	20	NO_3^-	−1194.5	−207.4	314
3	CO_3^{2-}	−230.6	−677.1	1314	21	NH_4^+	608.2	−132.5	307
4	HCO_3^-	−745.7	−692.0	380	22	K^+	503.4	−252.4	322
5	CNO^-	−257.8	−146.0	322	23	Sm^{3+}	4109.6	−691.6	3500
6	CNS^-	−47.3	76.4	310	24	Sc^{3+}	4584.0	−614.2	3897
7	ClO_3^-	−618.6	−99.2	348	25	SO_4^{2-}	−717.7	−909.3	1059
8	CrO_4^{2-}	−645.6	−881.2	1103	26	Tb^{3+}	4158.4	−682.8	3540
9	Dy^{3+}	1750.1	−698.7	3750	27	Y^{3+}	4160.8	−723.4	3583
10	Er^{3+}	4145.8	−705.4	3550	28	Ca^{2+}	1925.5	−543.9	1602
11	Eu^{3+}	4296.2	−605.0	3600	29	Cs^+	458.0	−239.8	264
12	HF_2^-	−615.7	−649.9	468	30	Li^+	679.6	−273.2	519
13	Gd^{3+}	4085.0	−686.2	3470	31	N^{3+}	9327.8	7674.7	352
14	Ho^{3+}	4196.2	−705.0	3600	32	Pr^{4+}	7765.5	−409.4	6440
15	OH^-	−316.7	−230.0	347	33	Rb^+	490.1	−236.6	293
16	IO_3^-	−329.1	−221.3	326	34	Sm^{2+}	1832.6	−543.9	1509
17	Lu^{3+}	4165.9	−665.3	3530	35	Na^+	609.0	−233.8	409
18	Nd^{3+}	4025.0	−696.2	3420	36	Yb^{2+}	1944.7	−526.7	1604

注:序号 1～27 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},g)$和序号 28～36 的 $\Delta_f H_m^{\ominus}(M^{n\pm},aq,\infty)$值,由方程(11-13)得到。

11.1.3　估算结果

应用上述方法,处理表 11-1 中的热化学数据,算得 NTO 稀土金属配合物正、负离子的水合焓 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n+}+NTO^-)$和 NTO^-的水合焓 $\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$,结果如表 11-1 所示,后者取平均值,得 $\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)=-(153.73\pm0.21)kJ\cdot mol^{-1}$。

11.2　正负离子标准水合焓的简易估算方法

为了验证胡荣祖等[44]和赵凤起等[128]所得 $\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)$和 $\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)$值的可靠性,赵凤起等对数据:NTO 水合离子的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,aq,\infty)=-(94\pm2.1)kJ\cdot mol^{-1}$[131],$\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)=-374.30kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)=-153.73kJ\cdot mol^{-1}$和离子价 $n=-1$ 进行了关联,建立经验式

$$-\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)=-\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,aq,\infty)+\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)-433.73n \tag{11-12}$$

并将式(11-12)改写成通式

$$-\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})=-\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)+\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)-433.73n \tag{11-13}$$

将该通式用于由 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$和 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$估算其他正负离子的标准水合焓 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$,结果如表 11-2 所示,或通过 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$和式(11-13)右端前两项中的一项,估算右端前两项中的另一项值,结果如表 11-3 所示。

表 11-2 和表 11-3 结果表明如下:

(1) 由式(11-13)估算的 38 种离子的 $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$值与文献报道值[130]相对误差在 8% 以内。说明式(11-12)中系数 $433.73kJ\cdot mol^{-1}$值在误差范围内可信,逆向印证 $\Delta_h H_m^\ominus(NTO^-)=-153.73kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_f H_m^\ominus(NTO^-,g)=-374.30kJ\cdot mol^{-1}$在极大程度上是可取的。

(2) $\Delta_h H_m^\ominus(M^{n\pm})$、$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$、$\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$和 n 间的关系,可以用式(11-13)定量描述。

(3) 推断用式(11-13)估算的未见文献报道的 36 种离子的 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},aq,\infty)$或 $\Delta_f H_m^\ominus(M^{n\pm},g)$值,在一定程度上可信。

11.3　$\Delta_h G_m^\ominus(NTO^-,g)$、$\Delta_h S_m^\ominus(NTO^-,g)$ 及 $\Delta_h H_m^\ominus[M^{n+}(g)+nNTO^-(g)+mH_2O(g)]$值的估算

将负离子 F^-、Cl^-、Br^-、I^-的标准水合 Gibbs 自由能:$\Delta_h G_m^\ominus(F^-)=-459kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_h G_m^\ominus(Cl^-)=-337kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_h G_m^\ominus(Br^-)=-308kJ\cdot mol^{-1}$,$\Delta_h G_m^\ominus(I^-)$

$=-286\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，离子半径：$r_{F^-}=133\text{pm}$，$r_{Cl^-}=180\text{pm}$，$r_{Br^-}=196\text{pm}$，$r_{I^-}=218\text{pm}$，离子电荷数：$Z_{F^-}=Z_{Cl^-}=Z_{Br^-}=Z_{I^-}=1$，代入描述离子水合过程 $\Delta_h G_m^\ominus$ 与 r、Z 关系的经验方程

$$\Delta_h G_m^\ominus=\frac{aZ^2}{r+b}+c$$

式中，a、b、c 为常数，单位分别为 $\text{pm}\cdot\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、pm、$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，得描述负离子水合过程 $\Delta_h G_m^\ominus$ 与 r、Z 关系的经验式

$$\Delta_h G_m^\ominus=\frac{19\ 660.3Z^2}{r-66.354}-160.179$$

对 NTO 负一价离子，$Z=1$，$r=2.5\ \text{Å}=250\text{pm}$[131]，于是有

$$\Delta_h G_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})=-267.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_h G_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})<0$，表明该水合过程能自发进行。

将早先报道的文献值[128]：$\Delta_h H_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})=-(153.73\pm0.21)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和本文计算值：$\Delta_h G_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})=-267.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，代入热力学关系式

$$\Delta_h G_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})=\Delta_h H_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})-T\Delta_h S_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})$$

得

$$\Delta_h S_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})=380.71\ \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_h S_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})>0$，$-T\Delta_h S_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})<0$，$\Delta_h S_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})$ 对 $\Delta_h G_m^\ominus(\text{NTO}^-,\text{g})$ 的贡献为负值，使水合过程易进行。

视图 11-1 中状态Ⅲ为初态，Ⅱ为终态，将表 11-4 中各 $\text{M(NTO)}_n\cdot m\text{H}_2\text{O(cr)}$ 的晶格焓 $\Delta_L H_m^\ominus[\text{M(NTO)}_n\cdot m\text{H}_2\text{O,cr}]$ 和在水中的溶解焓 $\Delta_{sol} H_m^\ominus[\text{M(NTO)}_n\cdot$

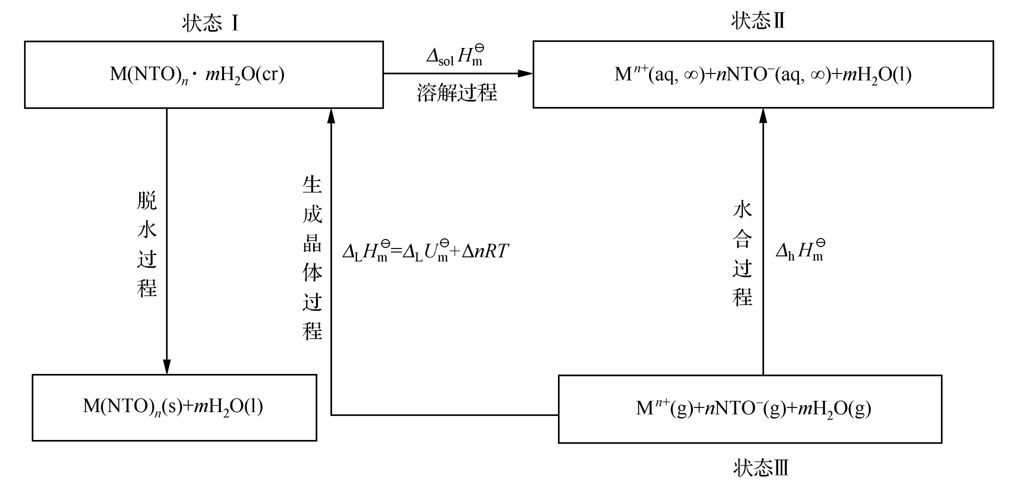


图 11-1 NTO 金属盐[$\text{M(NTO)}_n\cdot m\text{H}_2\text{O,cr}$][132~142]的热化学循环

mH$_2$O,cr]值,分别代入热化学式

$$\Delta_h H_m^{\ominus}[M^{n+}(g)+n\mathrm{NTO}^-(g)+m\mathrm{H_2O}(g)]=\Delta_{sol}H_m^{\ominus}[M(\mathrm{NTO})_n\cdot m\mathrm{H_2O},cr]+\Delta_L H_m^{\ominus}[M(\mathrm{NTO})_n\cdot m\mathrm{H_2O},cr]$$

得如表 11-4 所示的各体系[M^{n+}(g)+ nNTO$^-$(g)+ mH$_2$O(g)]的 $\Delta_h H_m^{\ominus}$[M^{n+}(g)+nNTO$^-$(g)+mH$_2$O(g)]值。

表 11-4　[M^{n+}(g)+nNTO$^-$(g)+mH$_2$O(g)]$^-$的水合焓

$M(NTO)_n\cdot mH_2O$	$\Delta H_L^{\ominus}$[M(NTO)$_n$ · mH$_2$O,cr] /(kJ · mol^{-1})	$\Delta_{sol}H_m^{\ominus}$ [M(NTO)$_n$ · mH$_2$O,cr] /(kJ · mol^{-1})	$\Delta_h H_m^{\ominus}$[M^{n+}(g)+nNTO$^-$(g) +mH$_2$O(g)] /(kJ · mol^{-1})
Y(NTO)$_3$ · 6H$_2$O	−4395.08	33.89±0.38	−4361.19
La(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4120.36	41.01±0.25	−4079.35
Ce(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4168.86	40.93±0.24	−4127.93
Pr(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4211.66	37.27±0.36	−4174.39
Nd(NTO)$_3$ · 8H$_2$O	−4288.44	39.15±0.41	−4249.29
Sm(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4304.36	49.63±0.24	−4254.73
Eu(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4352.06	48.09±0.29	−4303.97
Gd(NTO)$_3$ · 7H$_2$O	−4370.06	50.19±0.13	−4319.87
Tb(NTO)$_3$ · 5H$_2$O	−4302.00	42.14±0.17	−4259.86
Dy(NTO)$_3$ · 5H$_2$O	−4326.80	41.46±0.22	−4285.34
Yb(NTO)$_3$ · 6H$_2$O	−4516.38	36.31±0.25	−4480.07

11.4　环脲化合物吸湿/水解过程的热行为

为揭示环脲化合物吸湿后的水解行为,考察与羰基相连氮原子上的取代基对这类化合物水解安定性的影响,胡荣祖及其合作者[143]用微热量计进行了纯度大于 99.0% 的环脲化合物Ⅰ-ⅩⅢ的水解过程热行为研究。

```
         Y                          X       Y
         N—CH3                      N—CH—N
        /                          /      \
   O═C                        O═C          C═O
        \                          \      /
         N—CH3                      N—CH—N
         Y                          Y       X
```

X=Y=H,Ⅰ

X=Y=CH$_2$OH,Ⅱ

X=Y=CH$_2$C(NO$_2$)$_3$,Ⅲ

X=NO$_2$,Y=CH$_2$C(NO$_2$)$_3$,Ⅳ

X=Y=NO$_2$,Ⅴ

X=Y=H,Ⅵ

X=H,Y=CH$_2$OH,Ⅶ

X=Y=CH$_2$OH,Ⅷ

X=H,Y= CH$_2$C(NO$_2$)$_3$,Ⅸ

X=H,Y=NO$_2$,Ⅹ

X=NO$_2$,Y= CH$_2$C(NO$_2$)$_3$,Ⅺ

X=Y=NO$_2$,Ⅻ

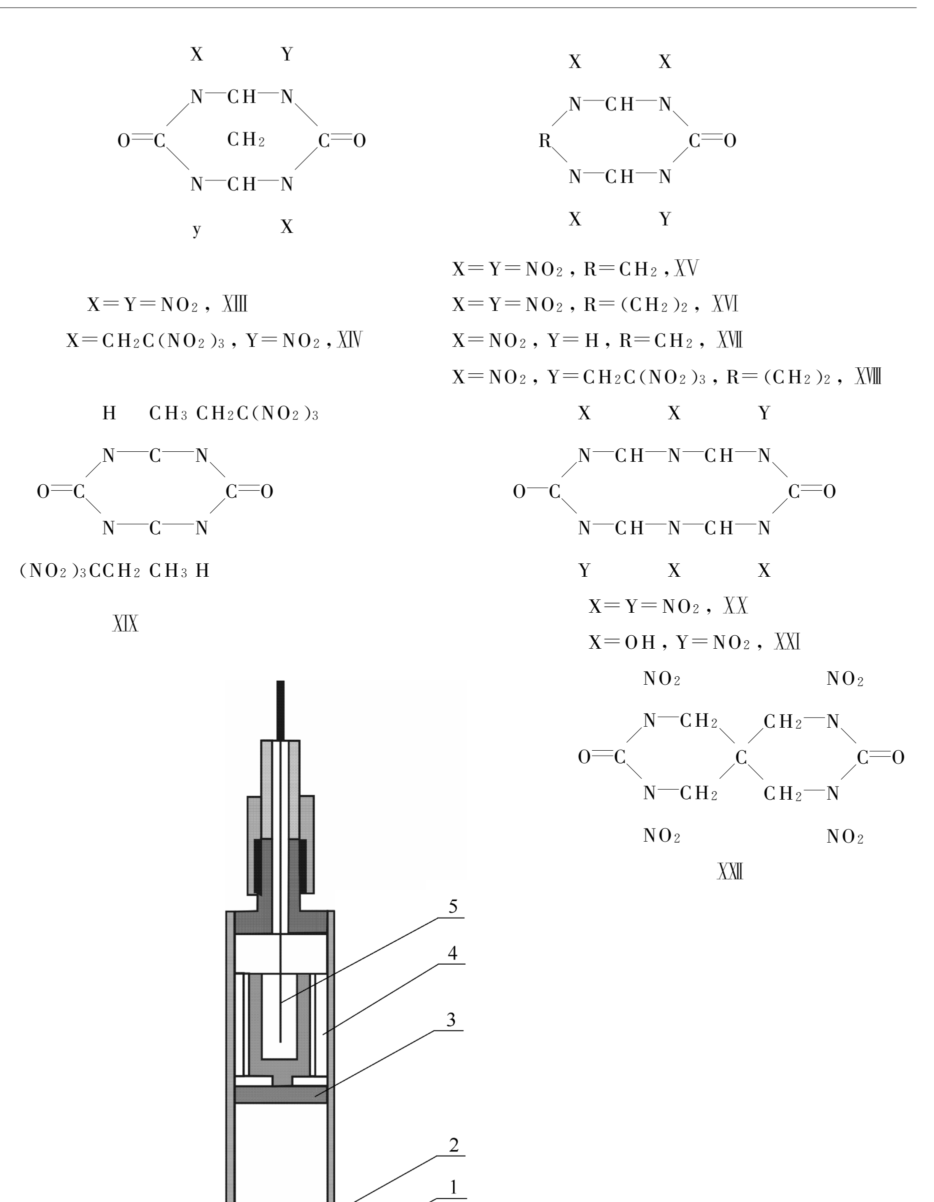


图 11-2　研究吸湿/水解过程的水解装置

1. 量热池；2. 饱和 K_2SO_4 溶液；3. 隔板；4. 含环脲化合物的加料池；5. 玻璃棒(压棒，隔板掉进饱和溶液，RH＝96%的水蒸气进入式样空间)

实验在 Calvet 微热量计上进行，操作条件：灵敏度 1000μV，记录仪量程 25mV，走纸速率 $10mm \cdot min^{-1}$，积分打印 1 次 $\cdot 10s^{-1}$，试验在图 11-2 所示专用水解装置中进行。试验条件：试样量 50mg，温度 95℃，相对湿度 96%。

化合物Ⅰ-Ⅻ的羰基伸缩振动频率（$\varkappa_{C=O}$），与羰基相连氮原子上取代基的 Taft 常数（δ），以及化合物Ⅲ-Ⅴ和Ⅸ-Ⅻ的水解反应速度常数（k）列在表 11-5 中。化合物Ⅴ、Ⅷ、Ⅻ、ⅩⅤ-ⅩⅦ、ⅩⅩ及ⅩⅪ、ⅩⅫ、ⅩⅨ、Ⅲ的水解热流曲线分别示于图 11-3 和图 11-4 中。由表 11-5 数据和图 11-3、图 11-4 热流曲线，可以有如下发现：

表 11-5　一些环脲化合物的结构参数和水解速度常数（k）

化合物	取代基		结构参数				$k/(10^8 mol \cdot d^{-1})$	
	X	Y	Taft 常数			$\chi_{C=O}^*/cm^{-1}$	35℃	45℃
			δ_x	δ_y	$\sum\delta_{x,y}$			
Ⅰ	H	H	0.49	0.49	0.98	1680		
Ⅱ	CH_2OH	CH_2OH	0.555	0.555	1.11	1695		
Ⅲ	$CH_2C(NO_2)_3$	$CH_2C(NO_2)_3$	1.62	1.62	3.24	1730	4.6	
Ⅳ	NO_2	$CH_2C(NO_2)_3$	3.92	1.62	5.54	1765	12	
Ⅴ	NO_2	NO_2	3.92	3.92	7.84	1800	24	
Ⅵ	H	H	0.49	0.49	0.98	1700		
Ⅶ	H	CH_2OH	0.49	0.555	1.045	1720		
Ⅷ	CH_2OH	CH_2OH	0.555	0.555	1.11	1730		
Ⅸ	H	$CH_2C(NO_2)_3$	0.49	1.62	2.11	1740		12
Ⅹ	H	NO_2	0.49	3.92	4.41	1785		87
Ⅺ	NO_2	$CH_2C(NO_2)_3$	3.92	1.62	5.54	1805		0.76
Ⅻ	NO_2	NO_2	3.92	3.92	7.84	1825		20 800

* $\chi_{C=O}$为羰基特征 IR 吸收频率。

（1）化合物Ⅷ有一个对应吸湿过程的吸热峰，而其他化合物给出各自水解过程的单一放热峰。

（2）与羰基相连氮原子上的硝基被三硝基乙基取代，可使化合物的水解安定性提高（化合物Ⅴ与Ⅲ、Ⅹ与Ⅸ、Ⅻ与Ⅺ比较）。

（3）乙基取代甲基，也可使化合物的水解定性提高（化合物ⅩⅥ与ⅩⅤ比较）。

（4）分子中甲基化，可增加水解安定性（化合物ⅩⅢ与Ⅻ比较）。

（5）化合物ⅩⅦ的水解安定性优于化合物ⅩⅤ，说明与羰基相连氮原子上的硝基被一个氢原子取代，可使化合物的水解定性提高。

（6）骈环效应，可使化合物的水解安定性降低（化合物Ⅻ与Ⅴ比较）。

（7）随 $\varkappa_{C=O}$值的增大，环脲化合物的水解安定性降低。

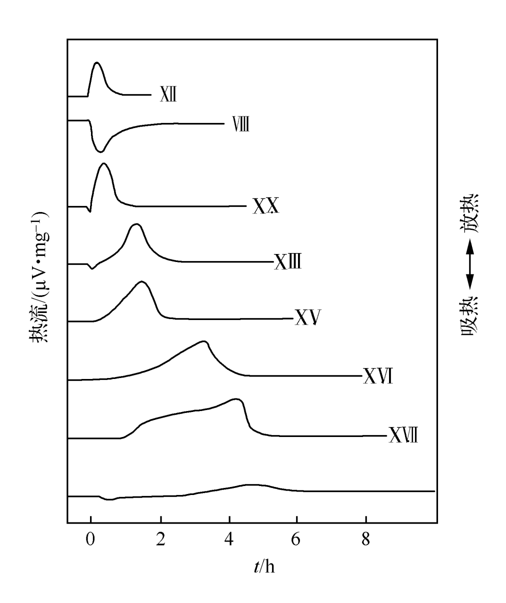


图 11-3　环脲化合物Ⅴ、Ⅷ、Ⅻ、ⅩⅤ-ⅩⅦ和ⅩⅩ在 RH＝96％和 95℃条件下的热流曲线

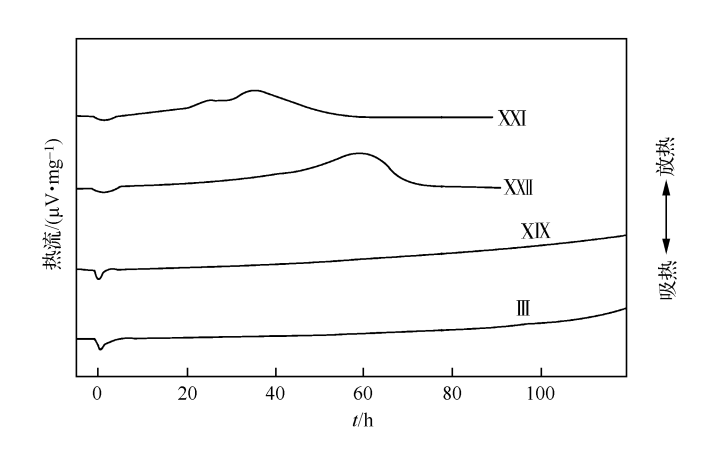


图 11-4　环脲化合物ⅩⅪ、ⅩⅫ、ⅩⅨ和Ⅲ在 RH＝96％和 95℃条件下的热流曲线

(8) $\nu_{C=O}$值与氮原子上取代基的 Taft 常数之和 $\sum \delta_{x,y}$ 有如下线性关系：

对化合物Ⅰ-Ⅴ

$\nu_{C=O}=1672+16.65\sum \delta_{x,y}$,　　$r=0.9942$

对化合物Ⅵ-Ⅶ

$\nu_{C=O}=1702+17.05\sum \delta_{x,y}$,　　$r=0.9740$

(9) 在所研究的 22 个环脲化合物中，水解安定性最差的是化合物Ⅻ，它在

45℃和 96% RH 下的水解速度常数为 $20\ 800\times10^{-8}\ mol\cdot d^{-1}$。

(10) 环脲硝胺化合物分子中的硝基被三硝基乙基取代后，水解安定性大幅度提高，可能与下列事实有关：

① $\alpha_{CH_2-C(NO_2)_3}=1.62$，$\alpha_{NO_2}=3.92$，即 $\alpha_{CH_2-C(NO_2)_3}<\alpha_{NO_2}$，这种取代基的诱导效应使前者分子中羰基碳原子上的电子云密度明显大于后者，使亲核试剂(水)难以进攻羰基。

② 羰基与硝基共平面，形成大 π 键后，其共轭方向与诱导方向一致(硝基的电负性大于氧原子所致)，这种共轭效应使羰基碳原子上的电子云密度减少，利于水分子进攻。而三硝基乙基与羰基不存在这种共轭，使羰基碳原子上的电子云密度相对较多，不利于水分子进攻羰基。

③ 三硝基乙基的体积增量(93.69Å^3)约为硝基体积增量(23.50Å^3)的 4 倍，空间障碍明显增大，这种空间效应使三硝基乙基取代硝基后，水分子难以进攻羰基。

实验证实：

(1) 环脲化合物的水解安定性与羰基相连氮原子上的取代基类型密切相关。

(2) 从水解安定性角度看，化合物Ⅲ有可能用作含能材料。

习　　题

11-1　试由 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[$7.3.0.0^{3,7}$]十二烷二酮-5,11($C_6H_4O_{14}N_{12}$，HHTDD)的水解反应：

$$C_6H_4O_{14}N_{12}+2H_2\longrightarrow 2\begin{array}{c}CHO\\ \\ CHO\end{array}+6N_2O+2CO_2+2H_2O$$

和 35℃、45℃、55℃时对应的水解速率常数：$1.85\times10^{-5}\ mol\cdot d^{-1}$、$9.59\times10^{-5}\ mol\cdot d^{-1}$、$28.3\times10^{-5}\ mol\cdot d^{-1}$，(1)推测 HHTDD 的中性水解反应机理；(2)计算该反应的动力学参数。

11-2　已知 25℃，Fe(Ⅲ)的水解聚合平衡常数 $\lg K$ 和量热法测得的聚合作用吸热效应($\Delta_r H_m$)数据：

反应(1)：$Fe^{3+}+H_2O\xrightarrow{\Delta_r H_{m(1)}=112.07kJ\cdot mol^{-1}}Fe(OH)^{2+}$　$\lg K_{(1)}=2.20$

反应(2)：$Fe(OH)^{2+}+H_2O\xrightarrow{\Delta_r H_{m(2)}=23.98kJ\cdot mol^{-1}}Fe(OH)_2^{+}+H^{+}$　$\lg K_{(2)}=-2.91$

反应(3)：$Fe(OH)_2^{+}+Fe^{3+}\xrightarrow{\Delta_r H_{m(3)}=53.50kJ\cdot mol^{-1}}Fe_2(OH)_2^{4+}$　$\lg K_{(3)}=-5.70$

试计算各反应在 25℃时的水解平衡常数 $K^\ominus$ 和热力学参数 $\Delta_r H_m^\ominus$、$\Delta_r G_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$。

11-3　根据 313K 时 Cr^{3+} 水解聚合平衡常数 $\lg K$ 和量热法测得的聚合作用吸热效应($\Delta_r H_m$)数据：

反应(1)：$2Cr^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{\Delta_r H_{m(1)} = 10.350kJ \cdot mol^{-1}} [Cr_2(OH)]^{5+} + H_3O^+$ $\lg K_{(1)} = -2.68$

反应(2)：$3Cr^{3+} + 4H_2O \xrightarrow{\Delta_r H_{m(1)} = 31.500kJ \cdot mol^{-1}} [Cr_3(OH)_2]^{7+} + 2H_3O^+$ $\lg K_{(2)} = -3.84$

试计算反应(1)和(2)在 313K 时的水解平衡常数 $K^\ominus$ 和热力学参数 $\Delta G_m^\ominus$、$\Delta_r S_m^\ominus$。

11-4　依据 40℃时 Cr^{3+} 水解聚合平衡常数($\lg K$)和微量热法测得的聚合作用吸热效应数据：

反应(1)：$2Cr^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{K_1^\ominus} Cr[Cr(OH)_2]^{4+} + 2H^+$

$$\Delta H_{m(1)}^\ominus = 149.4kJ \cdot mol^{-1}, \lg K_{(1)} = -4.38$$

反应(2)：$Cr[Cr(OH)_2]^{4+} + Cr^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{K_2^\ominus} Cr[Cr(OH)_2]_2^{5+} + 2H^+$

$$\Delta H_{m(2)}^\ominus = 58.5kJ \cdot mol^{-1}, \lg K_{(2)} = -8.36$$

反应(3)：$Cr[Cr(OH)_2]_2^{5+} + Cr^{3+} + 2H_2O \xrightarrow{K_3^\ominus} Cr[Cr(OH)_2]_3^{6+} + 2H^+$

$$\Delta H_{m(3)}^\ominus = 116.1kJ \cdot mol^{-1}, \lg K_{(3)} = -12.34$$

核实表列各反应在不同温度时的水解聚合作用的平衡常数和热力学函数是否准确。

T/K	293	298	303	308	313	318	323
反应(1)							
$\lg K_1^\ominus$	−6.08	−5.64	−5.20	−4.79	−4.38	−3.99	−3.61
$K_1^\ominus$	8.29×10^{-7}	2.32×10^{-6}	6.27×10^{-6}	1.64×10^{-5}	4.17×10^{-5}	1.03×10^{-4}	2.47×10^{-4}
$\Delta_r G_m^\ominus$ /(kJ·mol^{-1})	34.1	32.2	30.2	28.2	26.3	24.3	22.3
$\Delta_r S_m^\ominus$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	393	393	393	393	393	393	393
反应(2)							
$\lg K_2^\ominus$	−9.03	−8.85	−8.68	−8.52	−8.36	−8.21	−8.06
$K_2^\ominus$	9.41×10^{-10}	1.41×10^{-9}	2.08×10^{-9}	3.03×10^{-9}	4.37×10^{-9}	6.22×10^{-9}	8.75×10^{-9}
$\Delta_r G_m^\ominus$ /(kJ·mol^{-1})	50.6	50.5	50.4	50.2	50.1	50.0	49.8
$\Delta_r S_m^\ominus$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
反应(3)							
$\lg K_3^\ominus$	−13.66	−13.22	−12.98	−12.66	−12.34	−12.04	−11.74
$K_3^\ominus$	2.176×10^{-14}	4.840×10^{-14}	1.049×10^{-13}	2.216×10^{-13}	4.571×10^{-13}	9.217×10^{-13}	1.819×10^{-12}
$\Delta_r G_m^\ominus$ /(kJ·mol^{-1})	76.65	75.97	75.30	74.63	73.95	73.28	72.61
$\Delta_r S_m^\ominus$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	134.6	134.6	134.6	134.6	134.6	134.6	134.6

11-5　推测四硝基甘脲遇水后进行中性水解的机理。

11-6　推测四硝基甘脲遇水后进行酸性水解的机理。

11-7　推测水存在下 PBX94321 炸药制品发黄，腐蚀引信和包装材料的原因。

11-8　试用橡皮炸药同一扯断强度改变率 α 处的老化时间（t_i）和老化温度（T_i）数据：t_i，T_{α_i}，$i=1,2,\cdots,n$。

α	t_{air}/h					E_α/(kJ·mol^{-1})	t_{H_2O}/h					E_α/(kJ·mol^{-1})
	363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K		363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K	
0.01	1.52	2.93	7.07	14.50	32.33		2.45	4.46	9.93	19.08	39.51	
0.02	3.05	5.89	14.21	29.15	65.00		4.93	8.97	19.97	38.35	79.43	
0.03	4.59	8.88	21.43	43.96	98.00		7.43	13.52	30.10	57.81	119.76	
0.04	6.16	11.89	28.72	58.91	131.34		9.96	18.12	40.34	77.48	160.50	
0.05	7.73	14.95	36.09	74.02	165.02		12.51	22.76	50.69	97.36	201.67	
0.06	9.33	18.03	43.53	89.29	199.07		15.09	27.46	61.15	117.44	243.28	
0.07	10.94	21.15	51.05	104.73	233.48		17.70	32.20	71.72	137.74	285.33	
0.08	12.57	24.30	58.66	120.33	268.26		20.34	37.00	82.40	158.26	327.83	
0.09	14.22	27.48	66.35	136.10	303.42		23.01	41.85	93.20	179.00	370.80	
0.10	15.89	30.70	74.12	152.05	338.97		25.70	46.75	104.12	199.98	414.25	
0.11	17.57	33.96	81.98	168.17	374.92		28.43	51.71	115.17	221.18	458.18	
0.12	19.28	37.25	89.93	184.48	411.27		31.18	56.73	126.33	242.63	502.60	
0.13	21.00	40.58	97.97	200.97	448.04		33.97	61.80	137.63	264.32	547.54	

计算橡皮炸药在静态空气中和水介质中老化降解的反应表观活化能，并分析介质对橡皮炸药老化的影响。

11-9　试用不同温度（T）、不同储存环境条件下单、双基发射药热分解反应的诱导期（t_{in}）的数据。

发射药类型	T/K	储存条件	
		正常储存 t_{in}/d	湿空气中储存 $t_{in(H_2O)}$/d
单基发射药			
	363.15	42	18
	348.15	360	95
	338.15	＞360	275
双基发射药			
	363.15	18	15
	348.15	132	118
	338.15	470	355

(1) 构建 Berthelot 方程和 Semenov 方程；

(2) 用 Semenov 方程求动力学参数(E_a 和 A)；

(3) 用 Berthelot 方程估算 30℃时单、双基发射药的安全寿命($t_{30℃}$)；

(4) 分析湿空气条件对单、双基发射药热分解行为的影响。

第 12 章　细菌生长过程热动谱的解析

12.1　目　　的

解析细菌生长过程热动谱的目的在于确定给定温度范围内细菌分裂生长并排出代谢产物的活化能 E_a 和指前因子 A_a，求出细菌生长期的速率常数 k 和细菌(x)与底物(S)形成($x \cdot S$)复合物的活化参数 $\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$、$\Delta G^{\neq}$ 及反应平衡常数 $K^{\neq}$。给出细菌最低、最佳生长温度 T_{lowest}、T_{opt}，促菌生长最佳用药浓度 C_{min}，以及细菌传代时间 G。

12.2　理论和方法[144～155]

细菌的生长期分三个阶段：第一阶段，底物(S)扩散，与细菌(x)表面的活性物质作用；第二阶段，S 被 x 吸收到细胞内，经 τ_1 时间后，形成浓度为 $C^{\neq}$ 的细胞——底物复合物($x \cdot S$)；第三阶段，($x \cdot S$)在酶作用下进行酶促反应，经 τ_2 时间后，分裂生长形成反应后的细菌[2(x)]，并排出代谢产物(P)，该生长过程可用下式表示：

$$x + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} (x \cdot S) \xrightarrow{k} 2(x) + P \tag{12-1}$$

通常，$\tau_2 \gg \tau_1$，所以式(12-1)第二步是整个过程中的最慢步，控制着细菌的生长速率

$$-\frac{\mathrm{d}(x \cdot S)}{\mathrm{d}t} = \frac{C^{\neq}}{\tau_2} = \nu C^{\neq} = \nu(x \cdot S) = \frac{\varepsilon}{h}(x \cdot S) = \frac{k_B T}{h}(x \cdot S) = \frac{RT}{Nh}(x \cdot S) \tag{12-2}$$

$$\frac{\mathrm{d}[2(x)]}{\mathrm{d}t} = k[x][S] \tag{12-3}$$

式中，ν为 Einstein 伸缩振动频率；ε为一个振动自由能的能量，每振动一次引起一个浓度为 $C^{\neq}$ 的复合物($x \cdot S$)分子解离成代谢产物；h 为 Plank 常量(6.626×10^{-34} J·s)；k_B 为 Boltzman 常量(1.3807×10^{-23} J·K^{-1})，$h = \frac{R}{N}$；N 为 Avogadro 常量(6.024×10^{23} mol^{-1})，R 为通用气体常量(8.314 J·mol^{-1}·K^{-1})；k 为细菌生

长速率常数,s^{-1}。

平衡时

$$K^{\neq}=\frac{k_1}{k_{-1}}=\frac{(x\cdot S)}{[x][S]} \tag{12-4}$$

式中,$K^{\neq}$ 为 x 和 S 形成($x\cdot S$)复合物的平衡常数;k_1 和 k_{-1} 为正、逆方向的反应速率常数。

为了得到方程(12-3)中的 k 和方程(12-4)中的 $K^{\neq}$,假设如下:

(1) 细菌生长过程服从指数增长规律

$$n_t = n_0 e^{k(t-t_0)} \tag{12-5}$$

式中,n_t 为 t 时的细菌数;n_0 为 t_0 时的细菌数;k 为细菌在指数生长期的生长速率常数。

(2) 细菌生长热功率与细菌数的关系服从方程(12-6)和方程(12-7)

$$P_0 = Pn_0 \tag{12-6}$$

$$P_t = Pn_t \tag{12-7}$$

方程(12-6)和方程(12-7)联立,得

$$P_t = P_0 e^{k(t-t_0)} \tag{12-8}$$

方程(12-8)两边取对数,得

$$\ln P_t = \ln P_0 + k(t-t_0) \tag{12-9}$$

$t_0=0$ 时,方程(12-8)变为

$$\ln P_t = \ln P_0 + kt \tag{12-10}$$

由 $\ln P_t$-t 直线关系,通过斜率得 k 值。

将细菌在相同培养基中,不同温度(T,K)下由方程(12-10)所得的 k 值代入 Arrhenius 方程(12-11)的对数形式表达式(12-12),得细菌在给定温度范围内分裂生长并排出代谢产物的反应激活能(E_a, kJ · mol^{-1})和激活指前因子(A_a, s^{-1})。

$$k = A_a e^{-E_a/RT} \tag{12-11}$$

$$\ln k = \ln A_a - \frac{E_a}{RT} \tag{12-12}$$

将 E_a 代入热力学关系式(12-13),得给定温度下 x 和 S 形成($x\cdot S$)复合物的活化焓($\Delta H^{\neq}$, J · mol^{-1})

$$E_a = \Delta H^{\neq} + RT \tag{12-13}$$

将 k 和 $\Delta H^{\neq}$ 代入 Eyring 方程(12-14),得各实验温度(T, K)下 x 和 S 形成($x\cdot S$)复合物的活化熵($\Delta S^{\neq}$, J · mol^{-1} · K^{-1})

$$k = \frac{k_B T}{h}\frac{1}{C_0}\exp\left(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}\right)\exp\left(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT}\right) \tag{12-14}$$

式中，C_0 为标准浓度，通常为 $1\mathrm{mol \cdot dm^{-3}}$。

将 k 代入 Wertera-Zenera 方程(12-15)，或将 $\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$ 代入热力学公式(12-16)，得各实验温度(T,K)下 x 和 S 形成($x \cdot S$)复合物的活化自由能($\Delta G^{\neq}$，$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$)

$$k = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h}\exp\left(-\frac{\Delta G^{\neq}}{RT}\right) \tag{12-15}$$

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T\Delta S^{\neq} \tag{12-16}$$

将 $\Delta G^{\neq}$ 代入热力学公式(12-17)或式(12-18)，得各温度下 x 和 S 形成($x \cdot S$)复合物的热力学参数——平衡常数 $K^{\neq}$。

$$\Delta G^{\neq} = -RT\ln K^{\neq} \tag{12-17}$$

$$K^{\neq} = \mathrm{e}^{-\Delta G^{\neq}/RT} \tag{12-18}$$

将不同温度(T,K)下所得的 k 值数据：T_i，k_i，$i=1\sim4$ 或 5 代入方程(12-19)，拟合得系数 a、b、c、d。由方程(12-20)或方程(12-21)解得 $k=k_{max}$ 时细菌的最佳生长温度 T_{opt}。由 T_{opt} 代入方程(12-19)得 k_{max}。

$$k = a + bT + cT^2 + dT^3 \tag{12-19}$$

$$\frac{\mathrm{d}k}{\mathrm{d}T} = b + 2cT + 3dT^2 \tag{12-20}$$

$$T_{opt} = \frac{-2c - \sqrt{4c^2 - 12db}}{6d} \tag{12-21}$$

将不同温度(T,K)下所得的 k 值数据：T_i，k_i，$i=1\sim6$ 代入 $\sqrt{k}$-T 关系式(12-22)，得 a、b，令 $\sqrt{k}=0$，由 $\sqrt{k}=0$ 导出的式(12-23)得细菌最低生长温度 T_{lowest}

$$\sqrt{k} = a + bT \tag{12-22}$$

$$T_{lowest} = -\frac{a}{b} \tag{12-23}$$

将同一种细菌在同一温度和不同浓度(C，$\mathrm{mg \cdot mL^{-1}}$ 或 $\mathrm{\mu L \cdot mL^{-1}}$)的同一种抑菌特效药作用下所得的 k 值数据：k_i，C_i，$i=1\sim6$ 代入方程(12-24)，求出系数 a、b，由 $k=0$ 导出的式(12-25)，得细菌生长代谢停止时所需药物浓度 C_{min}

$$k = a + bC \tag{12-24}$$

$$C_{min} = -\frac{a}{b} \tag{12-25}$$

此处，C_{min} 定义为 $k=0$ 时的用药浓度，称最小抑菌浓度(或剂量)，或临界浓度(或剂量)。

将 k 值代入细菌传代时间(G，min)的定义方程(12-26)，得细菌在给定温度和抑菌剂浓度条件下的传代时间

$$G = \frac{\ln 2}{k} \tag{12-26}$$

将细菌在同一温度(T,K)、不同浓度(C,g·mol^{-1})促菌生长药作用下所得的数据:T_i,C_i,$i=1,2,\cdots,n$代入 C-T 关系方程(12-27),求 a、b,视 $b\to 0$,$k=a=$常数的最低 C 值为促菌生长的最佳用药浓度 C_{opt}。

$$k = a + bC \tag{12-27}$$

由描述细菌有限增长过程的 Logistic 方程(12-28)

$$\frac{dn_t}{dt} = \mu n_t - \beta n_t^2 \tag{12-28}$$

式中,n_t 为 t 时的细菌数;μ为生长速率常数,s^{-1};β为衰减速率常数,细菌数$^{-1}$·s^{-1}。及 t时细菌生长的热功率(P_t,μJ·s^{-1})和 t时细菌数之间的关系式(12-29)

$$P_t = P_0 n_t \tag{12-29}$$

式中,P_0 为单个细菌输出的热功率,μJ·细菌数$^{-1}$·s^{-1}。知

$$\frac{dP_t}{dt} = \mu P_t - \frac{\beta}{P_0} P_t^2 \tag{12-30}$$

$$\frac{dP_t}{dt} - \mu P_t = -\frac{\beta}{P_0} P_t^2 \tag{12-31}$$

这是 $m=2$ 的 Bernoulli 方程

$$(1-m)P_t^{-2}\frac{dP_t}{dt} - (1-m)\mu P_t^{-1} = -(1-m)\frac{\beta}{P_0} \tag{12-32}$$

$$\frac{d[P_t^{-1}]}{dt} + \mu\frac{1}{P_t} = \frac{\beta}{P_0} \tag{12-33}$$

令 $Z=\frac{1}{P_t}$,则有

$$\frac{dZ}{dt} + \mu Z = \frac{\beta}{P_0} \tag{12-34}$$

这是以 $Z=P_t^{1-m}$($m=2$)为未知函数的一阶线性方程,可由 Bernoulli 方程通解

$$Z = \frac{1}{P_t} = e^{-\int \mu dt}\left(\int \frac{\beta}{P_0} e^{-\int \mu dt} dt + C\right)$$

$$= e^{\mu t}\left(\frac{\beta}{P_0 \mu} e^{\mu t} + C\right) \tag{12-35}$$

当 $t=0$ 时,由式(12-35)得

$$\frac{1}{P_t} = \frac{1}{P_0} = \frac{\beta}{P_0 \mu} + C \tag{12-36}$$

$$C = \frac{1}{P_0} - \frac{\beta}{P_0 \mu} \tag{12-37}$$

将式(12-37)代入式(12-35),得

$$\frac{1}{P_t}=\left(\frac{1}{P_0}-\frac{\beta}{\mu P_0}\right)e^{-\mu t}+\frac{\beta}{P_0\mu}=ae^{-\mu t}+b \tag{12-38}$$

式中，$a=\frac{1}{P_0}-\frac{\beta}{\mu P_0}$，$b=\frac{\beta}{P_0\mu}$。

将不同温度(T_L，K)下描述细菌代谢过程的上升段的热谱数据：t_i，P_{ti}，$i=1$，2，…，L 代入式(12-38)拟合得 a、b、$\mu_L=1\sim4$ 或 5。由所得数据 T_L，μ_L，$L=1\sim4$ 或 5，代入方程(12-39)，拟合得 a_1、b_1、c_1、d_1。由方程(12-40)或方程(12-41)解得 $\mu=\mu_{max}$ 时细菌的最适生长温度 T_{opt}

$$\mu_L=a_1+b_1T_L+c_1T_L^2+d_1T_L^3 \tag{12-39}$$

$$\frac{d\mu}{dT}=b_1+2c_1T_L+3d_1T_L^2=0 \tag{12-40}$$

$$T_{opt}=\frac{-2c_1-\sqrt{4c_1^2-12d_1b_1}}{6d_1} \tag{12-41}$$

将细菌在 T_{opt} 和不同 pH_L 的培养基下热动曲线上升段的热谱数据：t_i，P_{ti}，$i=1,2,\cdots,n$ 代入方程(12-38)，拟合得 a_L、b_L、μ_L，$i=1\sim4$ 或 5。由所得数据 pH_L，μ_L，$L=1\sim4$ 或 5 代入方程(12-42)，拟合得 a_2、b_2、c_2、d_2。由方程(12-43)或方程(12-44)解得 $\mu=\mu_{max}$ 时细菌的最适生长温度$[pH]_{opt}$。由$[pH]_{opt}$代入方程(12-42)，求得 μ_{max}。

$$\mu=a_2+b_2[pH]+c_2[pH]^2+d_2[pH]^3 \tag{12-42}$$

$$\frac{d\mu}{d[pH]}=b_2+2c_2[pH]+3d_2[pH]^2=0 \tag{12-43}$$

$$[pH]_{opt}=\frac{-2c_2-\sqrt{4c_2^2-12d_2b_2}}{6d_2} \tag{12-44}$$

将细菌在同一温度不同浓度抑菌药物作用下所得的 μ 数据：μ_i，C_i，$i=1$，2，…，n 代入 μ-C 关系式(12-45)，求出 a、b，由 $\mu=0$ 时导出的方程(12-46)算得最小抑菌浓度 C_{min}

$$\mu=a+bC \tag{12-45}$$

$$C_{min}=-\frac{a}{b} \tag{12-46}$$

式(12-28)对 t 积分，由 Bernoulli 方程通解，得

$$n_t^{-1}=e^{-\int(-1)(-\mu)dt}\left[\int(-1)(-\beta)\right]e^{-\int(-1)(-\mu)dt}dt+C$$

$$=e^{-\mu t}\left(\frac{\beta}{\mu}e^{\mu t}+C\right) \tag{12-47}$$

$$=\frac{\beta}{\mu}+Ce^{-\mu t} \tag{12-48}$$

当 $t=0$ 时，$n_t=n_0$，$C=\dfrac{1}{n_0}-\dfrac{\beta}{\mu}$。

由图 12-1 所示，$P_t=P_0 n_t$，知

$$P_t=P_{\max},\quad n_t=n_{\max},\quad \frac{\mathrm{d}n_t}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d}P_t}{P_0\mathrm{d}t}=0=\mu n_{\max}-\beta n_{\max}^2 \tag{12-49}$$

$$n_{\max}=\frac{\mu}{\beta} \tag{12-50}$$

$$P_{\max}=P_0 n_{\max} \tag{12-51}$$

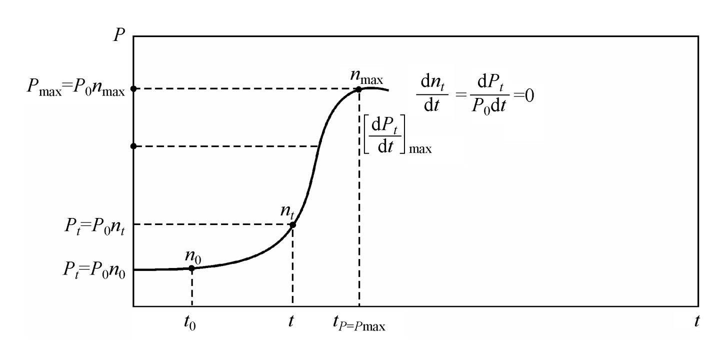


图 12-1　描述细菌生长过程特征点的热动曲线示意图

联立方程(12-48)～方程(12-51)，得

$$n_t=\frac{P_t}{P_0}=\frac{1}{\dfrac{\beta}{\mu}+\left(\dfrac{1}{n_0}-\dfrac{\beta}{\mu}\right)\mathrm{e}^{-\mu t}}=\frac{\mu/\beta}{1+\dfrac{(\mu/\beta)-n_0}{n_0}\mathrm{e}^{-\mu t}}$$

$$=\frac{n_{\max}}{1+\dfrac{n_{\max}-n_0}{n_0}\mathrm{e}^{-\mu t}}=\frac{n_{\max}}{(1+M\mathrm{e}^{-\mu t})}$$

$$=\frac{P_{\max}/P_0}{(1+M\mathrm{e}^{-\mu t})} \tag{12-52}$$

式中，M 为实验条件下细菌增加的倍数

$$M=\frac{n_{\max}-n_0}{n_0} \tag{12-53}$$

整理方程(12-52)，并两边取对数，得细菌在限制条件下生长的热动力学方程

$$\ln\left(\frac{P_{\max}}{P_t}-1\right)=\ln M-\mu t \tag{12-54}$$

将实验数据：$P_{\max}$，P_{ti}，t_i，$i=1,2,\cdots,n$ 代入方程(12-54)，由 $\ln\left[\dfrac{P_{\max}}{P_t}-1\right]$-$t$ 直线关系，用最小二乘法，由斜率得 μ，从截距得 M。

将方程(12-49)的解：$n_{max}=\frac{\mu}{\beta}$代入方程(12-53)

$$Mn_0 = n_{max} - n_0 \tag{12-55}$$

$$n_0 = \frac{n_{max}}{M+1} = \frac{\mu}{\beta(M+1)} \tag{12-56}$$

得

$$\beta = \frac{\mu}{n_0(M+1)} \tag{12-57}$$

将所得 μ、M 和初值 n_0 代入(12-57),得 β值。

习　　题

12-1　根据微量热法测得麦氏弧菌在碱性蛋白培养基中不同温度(T)下的生长速率常数(k)数据：

T /K	304	307	309	311
k /min^{-1}	0.0265	0.0319	0.0346	0.0325

(1) 构建 kk-T 关系方程：$k= a+ bT + cT^2 + dT^3$；

(2) 确定该菌种的最佳生长温度 T_{opt}、最低生长温度 T_{lowest} 和最佳生长速率常数 k_{opt}。

12-2　根据微量热法测得大肠杆菌在牛肉膏汤培养基中不同温度(T)下的生长速率常数(k)数据：

T /K	307	309	310	311	313
k /min^{-1}	0.0195	0.0216	0.0229	0.0244	0.0210

(1) 构建 k-T 关系方程：$k= a+ bT + cT^2 + dT^3$；

(2) 确定该菌种的最佳生长温度 T_{opt}、最低生长温度 T_{lowest} 和最佳生长速率常数 k_{opt}。

12-3　请根据微量热法所得奇异变形杆菌在牛肉汤液体培养基中不同温度(T)下的生长速率常数(k)数据：

T /K	304.15	307.15	310.15	313.15
k /min^{-1}	0.0215	0.0235	0.0251	0.02926

(1) 构建 k-T 关系方程：$k= a+ bT + cT^2 + dT^3$；

(2) 确定该菌种的最佳生长温度 T_{opt}、最低生长温度 T_{lowest} 和最佳生长速率常数 k_{opt}；

(3) 计算该菌在培养基中生长所需的激化能 E_a；

(4) 计算 304.15K 时该菌和底物形成复合物的活化 Gibbs 自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化熵 $\Delta S^{\neq}$ 和活化平衡常数 $K^{\neq}$。

12-4　请依据微量热法所得大肠杆菌在牛肉汤溶液培养基中不同温度(T)下的生长速率常

数(k)数据：

T /K	304.15	307.15	310.15	313.15
k /min^{-1}	0.01819	0.02636	0.0315	0.0355

(1) 构建 k-T 关系方程：$k = a + bT + cT^2 + dT^3$；

(2) 确定该菌种生长过程的特征热力学参量：T_{opt}、T_{lowest}，热动力学参量 k_{opt}；

(3) 计算该菌生长所需的热动力学参量：激化能 E_a；

(4) 计算 304.15K 时该菌和底物形成复合物的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化 Gibbs 自由能 $\Delta G^{\neq}$ 和活化平衡常数 $K^{\neq}$。

12-5　根据微量热法所得金黄色葡萄球菌在 310K 和浓度为 0.0053g·mol^{-3} 的人参促菌作用下不同时间 t 时的热功率(P)数据：

t /min	25	50	75	100	125
P /μW	1.2	2.1	3.5	7.1	13.0

构建描述人参促进作用下该菌生长的非线性方程：$\frac{1}{P} = ae^{-\mu t} + b$。

12-6　试由微量热法所得枯草杆菌在 310K 和不同浓度(c)的人参抑菌作用下的生长速度常数(μ)数据：

c /(g·mol^{-1})	0.0165	0.0318	0.0450	0.0592
μ /min^{-1}	0.0292	0.0241	0.0193	0.0148

(1) 构建 c-μ 关系方程：$\mu = a + bc$；

(2) 计算最小抑菌浓度 c_{min}。

12-7　根据微量热法测得石油菌 B-1 在培养基中不同温度(T)下的生长速率常数(k)数据：

T /℃	53.0	52.0	50.0	45.0	40.0	37.0	35.0	32.0
k /10^{2}min^{-1}	4.003	4.302	4.396	2.340	0.9334	0.4865	0.2456	0.07298

(1) 构建 k-T 多项式：$k = a + bT + cT^2 + dT^3$；

(2) 计算 T_{opt}、k_{opt} 和 T_{lowest} 值。

12-8　根据微量热法测得石油菌 B-1 在不同 NaCl/100mL 浓度 m 的培养基中的生长速率常数(k)数据：

m/NaCl/(g/100mL)	0.1	0.5	1.0	1.5	2.0	4.0	6.0	8.0
k /10^{2}min^{-1}	2.139	4.412	4.846	4.965	4.858	3.839	3.593	2.833

(1) 构建 k-T 关系多项式：$k = a + bm + cm^2 + dm^3$；

(2) 计算 NaCl 最佳生成浓度 m_{opt}、最佳生长速率常数 k_{opt}。

12-9　根据微量热法测得石油菌 R-1 在不同酸度 pH 的培养基中的生长速率常数(k)数据：

pH	6.06	6.48	6.72	6.97	7.20	7.40	7.74
k /$10^2 min^{-1}$	3.357	3.421	3.446	4.567	4.744	4.448	3.305

(1) 构建 k-pH 关系多项式：$k = a + b\text{pH} + c\text{pH}^2 + d\text{pH}^3$；

(2) 计算该菌种最适宜酸度 pH 和最佳生长速率常数 k_{opt}。

第 13 章　振荡反应热动谱的解析

13.1　目　　的

解析振荡反应热动谱的目的在于确定给定条件下反应的 E、A、k、$\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta S^{\neq}$。

13.2　方　　法

将不同 T 时振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}($i=1,2,\cdots,L$)]代入 Semenov 方程

$$\ln t_{in\ or\ p}=\frac{b'}{T}-a'=\frac{E_{in\ or\ p}}{RT}-\ln A_{in\ or\ p}$$

求振荡反应的表观动力学常数：$E_{in\ or\ p}$和 $A_{in\ or\ p}$，代入 Berthelot 方程

$$\lg t_{in\ or\ p}=a+bT_{in\ or\ p}$$

构建振荡反应 $\lg t_{in\ or\ p}$-$T_{in\ or\ p}$ 关系式。由 $E_{in\ or\ p}$、$A_{in\ or\ p}$、Arrhenius 方程

$$k_T=A_{in\ or\ p}e^{-\frac{E_{in\ or\ p}}{RT}}$$

求设定温度(T)时的振荡反应速率常数：$k_{in,T}$ 和 $k_{p,T}$。借助热力学关系式

$$Ae^{\frac{-E_{in}}{RT}}=\frac{k_B T}{h}e^{\frac{-\Delta G^{\neq}}{RT}}$$

$$\Delta H^{\neq}=E_{in}-RT$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T\Delta S^{\neq}$$

求设定温度时振荡诱导反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$ 和 $\Delta S^{\neq}$。由联立 Berthelot 方程和 Arrhenius方程构建的方程

$$\left(\frac{b}{0.434\ 294}\right)T^2_{in\ or\ p,\ isolife}+\left(\frac{a}{0.434\ 294}-a'\right)T_{in\ or\ p,\ isolife}-b'=0$$

计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,\ isolife}$ 和等振荡期温度 $T_{p,\ isolife}$。

13.3　实　　例

13.3.1　B-Z 振荡化学反应的热动谱[154]

实验在 2277 热活性检测仪上进行。该仪器恒温工作范围 10～80℃，恒温性

能可维持在$\pm 2\times 10^{-4}$℃，最小检测极限 0.1μW，24h 基线漂移不大于 0.2μW。

所用化学试剂：$KBrO_3$（分析纯）；$NH_4Ce(SO_4)_2$（分析纯）；H_2SO_4（分析纯）；$CH_2(COOH)_2$ 德国 Merck AG Darmstadt。

溶液：0.2530mol · L^{-1} $KBrO_3$；0.0040mol · L^{-1} $NH_4Ce(SO_4)_2$；0.5351mol · L^{-1} $CH_2(COOH)_2$；3.0 mol · L^{-1} H_2SO_4，用二次蒸馏水配制。

反应液（A）由 5.00 mL $CH_2(COOH)_2$、1.50 mL H_2SO_4、2.50 mL $NH_4Ce(SO_4)_2$ 溶液和 5.00 mL H_2O 混合而成；反应液（B）由 5.00 mL$KBrO_3$、1.50 mL H_2SO_4、2.50 mL $NH_4Ce(SO_4)_2$ 溶液和 5.00 mL H_2O 混合而成。同时，以 30 mL · h^{-1} 的速度泵 A 和 B 入混合池，确认反应液已充满混合池后停泵。

图 13-1～图 13-3 为 25℃、27℃、29℃时 B-Z 振荡化学反应的热动谱，图 13-4 和图 13-5 分别为 29℃下 20h 后和 40h 后反应体系的热动谱。由此可见：

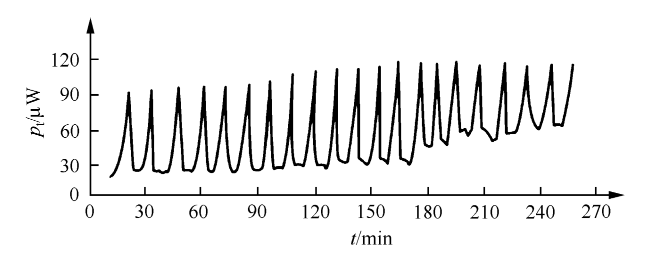


图 13-1　25℃时的量热曲线

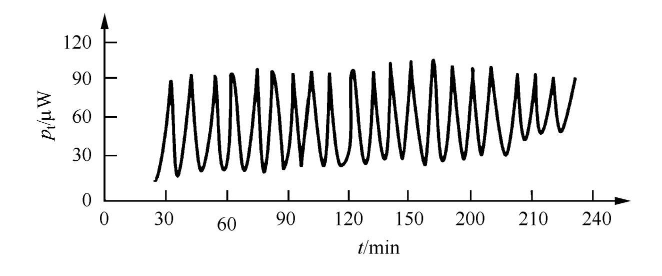


图 13-2　27℃时的量热谱

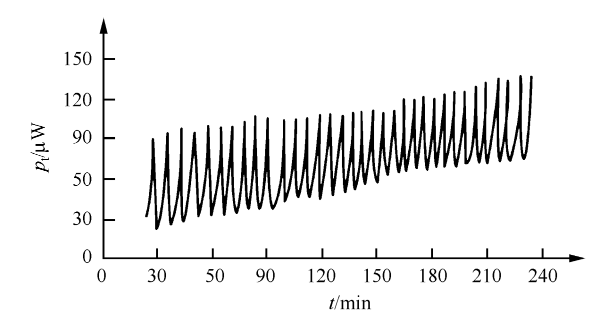


图 13-3　29℃时的量热曲线

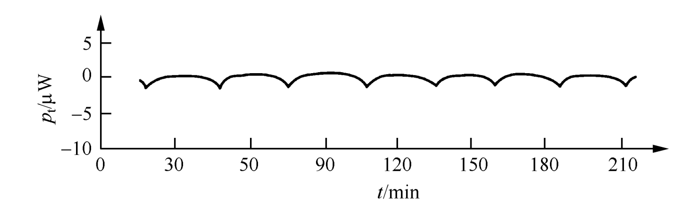


图 13-4 29℃下 20h 后反应体系的量热曲线

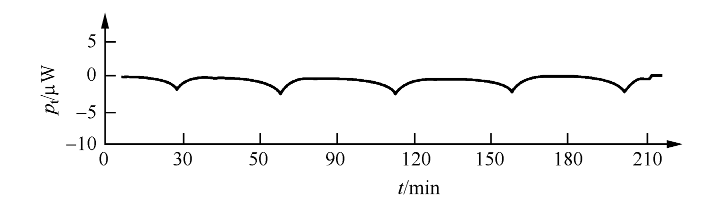


图 13-5 29℃下 40h 后反应体系的量热曲线

(1) 随 T 升高,振荡周期依次缩短,显示 B-Z 振荡化学反应速率增大。

(2) 二峰间微小热波的存在(图 13-1),影射 B-Z 振荡反应的复杂性,随 T 升高,微小热波消失。

(3) 随振荡反应时间加长,振荡周期变长。

13.3.2 细菌 K 在不同温度不同酸度培养基中进行振荡反应的热动谱[155]

实验在 2277 热活性检测仪上进行(细菌 K 源自山东大学微生物系)。

培养基 A 含 NaCl(0.5g),$(NH_4)_2SO_4$(0.1g),$MgSO_4 \cdot 7H_2O$(0.025g),KH_2PO_4(0.5g),$K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$(1g),酵母膏(0.1g),100 mL 水,pH 为 8.60、7.20 或 6.55。

培养基 B 含 0.4 mL 吐温-80 溶液(2% ,ν/ν),十二烷(2% ,ν/ν),100 mL 培养基 A。

培养基 C 含 0.4 mL 吐温-80 溶液(2% ,ν/ν),十四烷(2% ,ν/ν),100 mL 培养基 A。

培养基 D 含 0.4 mL 吐温-80 溶液(2% ,ν/ν),十六烷(2% ,ν/ν),100 mL 培养基 A。

实验采用停流法。先清洗、消毒流动池,以 30 $mL \cdot h^{-1}$ 流速的无菌蒸馏水清洗 30min,以 30 $mL \cdot h^{-1}$ 流速的 0.1$mol \cdot dm^{-3}$ HCl 溶液清洗 30min,以 30 $mL \cdot h^{-1}$ 流速的 75% 酒精清洗 30min,再以 30 $mL \cdot h^{-1}$ 流速的无菌蒸馏水清洗 30min。以 10 $mL \cdot h^{-1}$ 流速的无菌蒸馏水走基线,基线稳定后泵菌种和培养基乳流动池,

在不同温度不同酸度和碳源(十六烷、十四烷或十二烷)条件下测量记录流动池内细菌 K 生长代谢的热谱曲线,如图 13-6～图 13-8 所示。

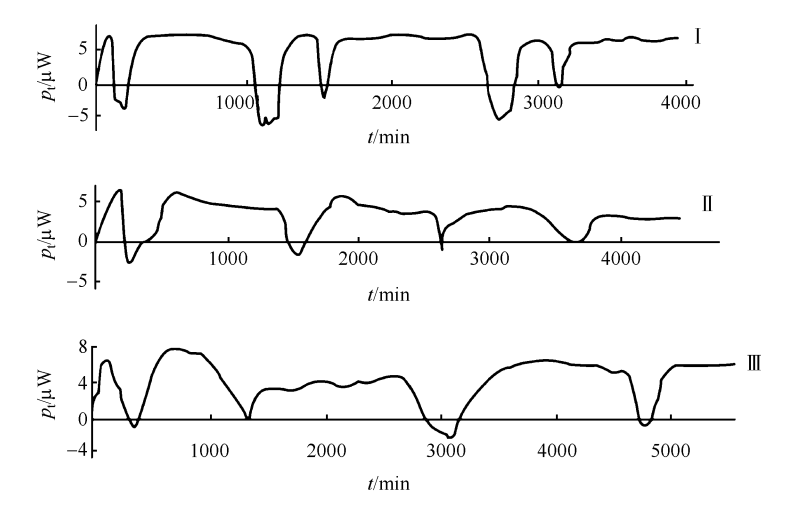


图 13-6　细菌 K 在 323K 培养基 C 中(Ⅰ-pH＝8.60;Ⅱ-pH＝7.20;Ⅲ-pH＝6.55)的功率-时间曲线

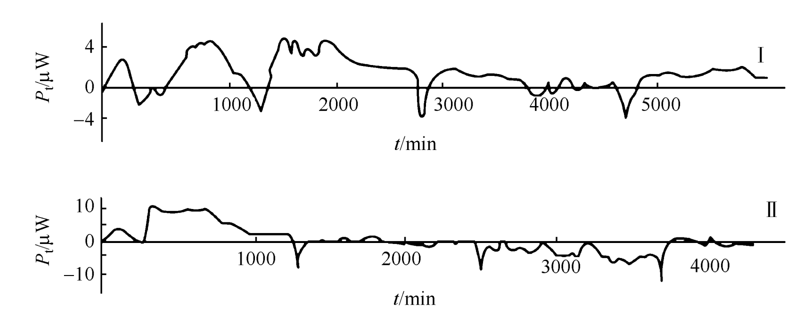


图 13-7　细菌 K 在不同温度(Ⅰ-318K;Ⅱ-310K)和 pH＝6.55 的培养基 C 中的功率-时间曲线

据此可知:

(1) 由图 13-6 曲线Ⅲ、图 13-8 曲线Ⅰ和Ⅱ所得的列于表 13-1 中的诱导期 t_{in} 值和振荡周期(取第一振荡周期)t_p 值,服从线性方程

$$t_{in}/\text{min} = 648 - 26.25(12 + 2n),\quad n = 0,1,2,\quad r = -0.9999 \tag{13-1}$$

$$t_p/\text{min} = 962 + 13.5(12 + 2n),\quad n = 0,1,2,\quad r = -0.9890 \tag{13-2}$$

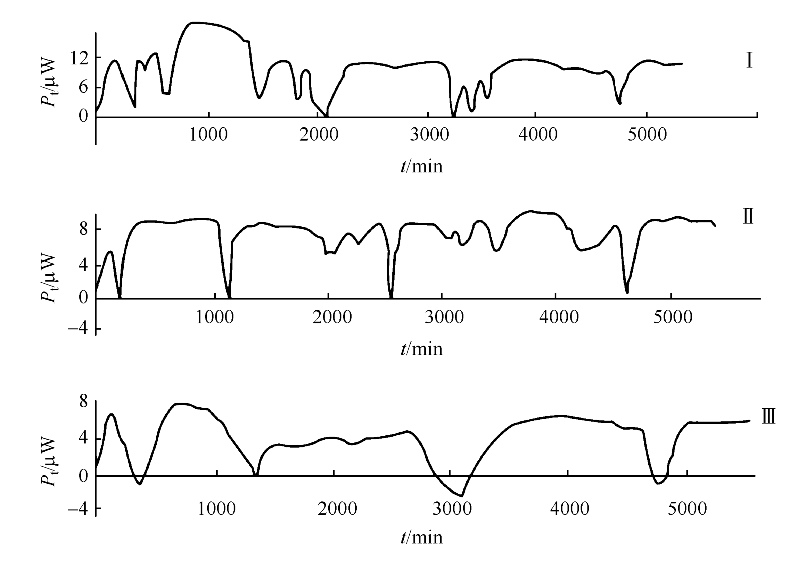


图 13-8　细菌 K 在 323K 、pH＝6.55 不同碳源培养基 B、D、C 中的功率-时间曲线

表 13-1　323K 菌种 K 在 pH＝6.55 和不同碳源下的 t_{in} 和 t_p 值

碳源	十二烷	十四烷	十六烷
t_{in}/min	333	281	228
t_p/min	1122	1156	1176

(2) 由图 13-6 曲线Ⅲ、图 13-7 曲线Ⅰ和Ⅱ所得的 t_{in} 和 t_p 值(表 13-2)服从 Semenov方程

$$\ln 1/t_{in} = -0.73867 - 1582.4/T, \quad r = -0.9999, \quad E_{in} = 13.156\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \tag{13-3}$$

$$\ln 1/t_p = -5.02886 - 652.3/T, \quad r = -0.9902, \quad E_p = 5.423\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} \tag{13-4}$$

表 13-2　pH＝6.55 菌种 K 在不同温度和培养基 C 下的 t_{in} 和 t_p 值

T/K	310	318	323
t_{in}/min	345	303	281
t_p/min	1256	1180	1156

(3) 由图 13-1 曲线Ⅰ、Ⅱ和Ⅲ所得的 t_{in} 和 t_p 值(表 13-3)服从方程

$$\lg t_{in} = 3.0945 + 0.09791 \lg C_{H^+}, \quad r = -0.9984 \text{ 或 } t_{in} = 1243\ C_{H}^{+0.09791} \tag{13-5}$$

$$\lg t_p = 2.8267 - 0.03633 \lg C_{H^+}, \quad r = -0.9984 \text{ 或 } t_p = 670.9 C_{H^+}^{+0.03633} \tag{13-6}$$

表 13-3　323K 菌种 K 在不同 pH 培养基中的 t_{in} 和 t_p 值

pH	8.60	7.20	6.55
t_{in}/min	178	249	281
t_p/min	1375	1232	1156

(4) 由方程(13-3)和方程(13-5),得酸度、温度影响诱导期的定量关系式

$$1/t_{in} \propto C_{H^+}^{(-0.09791)} \exp(-13156/RT) \tag{13-7}$$

由方程(13-4)和方程(13-6),得酸度、温度影响振荡周期的定量关系式

$$1/t_p \propto C_{H^+}^{(-0.03633)} \exp(-5423/RT) \tag{13-8}$$

习　　题

13-1　已知 Leu-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}($i=1,2,\cdots,L$)]:

T_i/℃	19.4	24.1	28.0	30.0	32.5	35.5	39.1	41.1
t_{in}/s	347.2	237.5	179.5	160.1	141.2	114.4	83.1	75.9
t_p/s	247	167.3	120.3	106.7	93.7	69.4	55.1	47.5

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程;

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数:E_{in}、A_{in}、E_p、A_p;

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数:$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$;

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$;

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程;

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-2　已知 Thr-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}($i=1,2,\cdots,L$)]:

T_i/℃	20.4	23.1	26.1	30.0	31.6	34.0	36.5	38.4
t_{in}/s	217.0	190.6	157.6	127.7	116.7	100.5	90.9	80.6
t_p/s	214.9	194.4	146.9	113.4	103.6	84.8	74.4	64.2

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程;

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数:E_{in}、A_{in}、E_p、A_p;

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-3 已知 Arg-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in i}$、$t_{p i}$(i=1,2,…,L)]：

T_i/℃	20.4	23.2	26.0	30.0	32.3	35.0	38.0	41.2
t_{in}/s	292.9	200.3	172.4	132.9	124.0	86.5	74.4	63.4
t_p/s	313.6	253.9	196.4	155.9	133.6	114.4	84.9	82.4

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-4 已知 Lys-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in i}$、$t_{p i}$(i=1,2,…,L)]：

T_i/℃	21.3	24.1	27.1	29.4	30.0	32.9	36.1	38.2
t_{in}/s	25.0	19.7	17.5	15.6	14.3	11.9	9.58	8.76
t_p/s	242.3	196.4	154.5	121.5	123.5	101.5	77.5	67.4

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-5 已知 His-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in i}$、$t_{p i}$(i=1,2,…,L)]：

T_i/℃	22.0	24.2	27.1	29.1	30.0	31.7	35.2	39.2
t_{in}/s	259.2	225.9	196.4	164.0	160.1	146.9	117.9	93.7
t_p/s	172.4	142.6	124.0	106.7	97.4	84.8	67.4	58.6

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-6　已知 Ala-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期（t_{in}）、振荡周期（t_p）数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}（$i = 1, 2, \cdots, L$）]：

T_i/℃	20.3	23.0	25.0	28.0	30.0	33.1	35.7
t_{in}/s	157.6	133.0	111.1	90.9	79.2	63.8	53.7
t_p/s	137.0	105.6	87.4	66.0	56.4	42.1	35.9

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-7　已知 Glu-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期（t_{in}）、振荡周期（t_p）数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}（$i = 1, 2, \cdots, L$）]：

T_i/℃	16.0	19.0	23.1	26.0	29.3	30.0	35.3	38.3
t_{in}/s	320.5	249.6	152.9	135.6	98.5	93.6	59.2	49.9
t_p/s	254.7	174.2	126.5	108.9	88.2	82.2	56.3	47.9

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-8　已知 Gly-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期（t_{in}）、振荡周期（t_p）数据[T_i、t_{ini}、t_{pi}（$i = 1, 2, \cdots, L$）]：

T_i/℃	21.5	24.2	26.7	28.7	30.0	31.2	33.4	34.9
t_{in}/s	242.3	198.3	174.2	156.0	144.0	132.9	120.3	107.8
t_p/s	206.4	165.7	138.4	119.1	107.8	102.5	81.5	75.2

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t-\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t-T$ 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-9　已知 Met-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in\,i}$、$t_{p\,i}$($i=1,2,\cdots,L$)]：

T_i/℃	22.5	24.5	27.7	30.0	33.2	35.6	37.6
t_{in}/s	788.4	724.5	652.0	598.9	533.8	502.7	454.9
t_p/s	292.9	242.9	170.7	136.6	105.6	76.7	65.4

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t-\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t-T$ 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-10　已知 Cys-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in\,i}$、$t_{p\,i}$($i=1,2,\cdots,L$)]：

T_i/℃	22.4	24.2	26.3	27.6	30.0	32.2	34.9	37.1
t_{in}/s	578.2	502.7	428.4	395.4	340.2	298.9	247.2	219.2
t_p/s	151.4	132.3	103.5	98.5	81.4	70.8	55.1	47.0

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t-\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t-T$ 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-11　已知 Trp-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in\,i}$、$t_{p\,i}$($i=1,2,\cdots,L$)]：

T_i /℃	21.7	24.7	26.5	28.3	30.0	31.0	34.2	37.6
t_{in} /s	252.1	181.3	157.6	134.3	118.1	116.7	83.9	59.7
t_p /s	639.1	419.9	343.8	290.0	239.0	232.8	149.9	100.5

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-12　已知 Ser-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in\,i}$、$t_{p\,i}$ ($i=1,2,\cdots,L$)]：

T_i /℃	22.4	24.7	26.5	28.0	30.0	32.0	33.9	37.1
t_{in} /s	137.2	128.8	112.2	102.5	90.7	78.3	71.5	61.6
t_p /s	237.5	198.3	177.7	152.9	130.1	113.3	94.6	73.7

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-13　已知 Tyr-BrO_3^--Mn^{2+}-H_2SO_4-丙酮体系振荡反应的诱导期(t_{in})、振荡周期(t_p)数据[T_i、$t_{in\,i}$、$t_{p\,i}$ ($i=1,2,\cdots,L$)]：

T_i /℃	22.2	24.5	26.0	29.0	30.0	31.5	34.1	38.3
t_{in} /s	210.6	181.6	156.0	135.6	122.8	116.7	88.2	72.2
t_p /s	162.4	129.0	107.8	84.8	77.0	72.2	49.9	37.7

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、E_p、A_p；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-14　从动力学观点审视题 13-1～13-13 的计算结果，能获得什么信息？

13-15　已知伯胺 N1923 氯仿萃取盐酸振荡反应体系的量热实验数据：

T_i /K	298	303	308	313
t_{in} /min	485	450	420	390
第一振荡周期 $t_{p,1}$ /min	360	280	220	180
第二振荡周期 $t_{p,2}$ /min	295	213	160	120

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、$E_{p,1}$、$A_{p,1}$、$E_{p,2}$、$A_{p,2}$；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,1,30℃}$、$k_{p,2,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

13-16　已知伯胺 N1923 氯仿萃取磷酸振荡反应体系的量热实验数据：

T_i /K	298	303	308
t_{in} /min	1675	955	725
第一振荡周期 $t_{p,1}$ /min	655	285	190
第二振荡周期 $t_{p,2}$ /min	500	210	125

(1) 构建描述振荡反应 $\ln t$-$\frac{1}{T}$关系的 Semenov 方程；

(2) 计算振荡反应的表观动力学参数：E_{in}、A_{in}、$E_{p,1}$、$A_{p,1}$、$E_{p,2}$、$A_{p,2}$；

(3) 计算 30℃时振荡反应的速率常数：$k_{in,30℃}$、$k_{p,1,30℃}$、$k_{p,2,30℃}$；

(4) 计算 30℃时振荡反应的 $\Delta G^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta S^{\neq}$；

(5) 构建描述振荡反应 $\lg t$-T 关系的 Berthelot 方程；

(6) 计算振荡反应的等诱导期温度 $T_{in,isolife}$、等振荡周期温度 $T_{p,isolife}$。

第 14 章　微量热法测材料的比热容

14.1　双重比较法[156～159]

为测定试样的比热容,在微热量计上用相同大小的 Peltier 电流加热空测量池(体系 1)、装有待测试样的测量池(体系 2)、装有第一种标准物质的测量池(体系 3)和装有第二种标准物质的测量池(体系 4),建立各体系(测量池及其内容物)的吸热方程

体系 1

$$Q_1 = KS_0 = a\theta \tag{14-1}$$

体系 2

$$Q_2 = KS = (a + mc)\theta \tag{14-2}$$

体系 3

$$Q_3 = KS_1 = (a + m_1 c_1)\theta \tag{14-3}$$

体系 4

$$Q_4 = KS_2 = (a + m_2 c_2)\theta \tag{14-4}$$

式中,Q_1、Q_2、Q_3、Q_4 分别为上述 4 个体系利用 Peltier 效应通电加热,致使体系达到稳定的热动态平衡时所吸收的热量,J;K 为试验温度下热量计的量热常数,J·字$^{-1}$;a 为空测量池的视热容,J·K^{-1};θ 为动态平衡时热量计的平衡温度,K;m、m_1、m_2 分别为待测试料、第一种标准物质和第二种标准物质的质量,g;c、c_1、c_2 分别为待测试料、第一种标准物质和第二种标准物质的比热容,J·g^{-1}·K^{-1};S_0、S、S_1、S_2 分别为上述 4 个体系由切断 Peltier 电流后开始记录曲线直至回到基线所包围的面积(积分数,通常取 9 次实验结果的平均值)。

由式(14-1)～式(14-4)可知

$$c = \frac{S - S_0}{2m}\left(\frac{m_1 c_1}{S_1 - S_0} + \frac{m_2 c_2}{S_2 - S_0}\right) \tag{14-5}$$

这样,只要已知两种标准物质的比热容 c_1 和 c_2,就可由式(14-5)计算待测试样在两种标准物质标定下的比热容 c。

14.2　连续比热容的测定[160]

连续比热容测定在法国 Setaram 公司生产的 Micro-DSC Ⅲ 型微热量计上进

行。该热量计的 Calvet 热流型 3D 多热电偶检测系统,具有稳定性好、精度高、可控升降温及恒温工作等特点,升降温扫描速度为 0.001～1.2$K \cdot min^{-1}$,温度和热流精度分别达 0.1×10^{-3} K 和 0.2×10^{-3} mW,具有特定的准确测定比热容的功能。

比热容测定按 Micro-DSCⅢ微热量计的连续比热容测定模式进行时,其原理如图 14-1 所示。

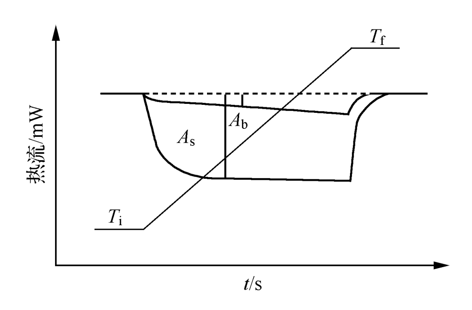


图 14-1 连续比热容测定原理图

比热容的计算式为

$$C_p = \frac{A_s - A_b}{m_s \times \beta} \tag{14-6}$$

式中,C_p 为样品比热容,$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$;$A_s$、$A_b$ 为样品、空白池的热流,mW;m_s 为样品质量,g;β为升温速率,$K \cdot min^{-1}$。

按 Micro-DSCⅢ微热量计带标准参样的比连续比热容测定模式进行时,其原理如图 14-2 所示。

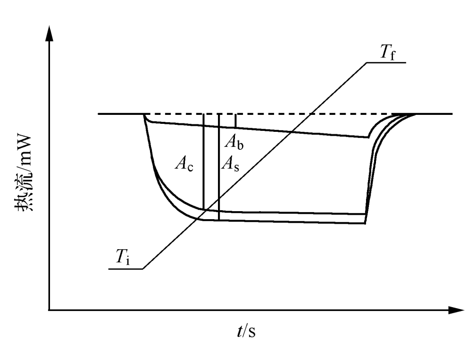


图 14-2 带标准参的比连续比热容测定原理图

比热容的计算式为

$$C_p = C_{p,c} \times \frac{m_c \times (A_s - A_b)}{m_s \times (A_c - A_b)} \tag{14-7}$$

式中，C_p、$C_{p,c}$为样品、标准品 α-Al_2O_3 的比热容，$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$；$A_s$、$A_b$、$A_c$ 为样品、空白池、标准品 α-Al_2O_3 的热流，mW；m_c、m_s 为标准品 α-Al_2O_3、样品的质量，g；β 为升温速率，$K\cdot min^{-1}$。

连续比热容温度方程式由仪器所带处理软件按式(14-8)得到

$$C_p(T,J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}) = \sum_i^j a(i)\times T^i,\quad -3\leqslant i<j\leqslant 5 \qquad (14\text{-}8)$$

注意：连续比热容测定前，须进行所用热量计量热系统可靠性的检验。徐抗震等[160]在 Micro-DSCⅢ微热量计上测定了 298.15K 下光谱纯 KCl 在去离子水中的溶解焓，结果为(17.266±0.074)kJ/mol，与文献值(17.241±0.018)kJ/mol 接近。标定了标准品煅烧 α-Al_2O_3 的比热容，在称样量 320.60mg，升温速率 0.15℃·min^{-1}条件下得比热容表达式为 $C_p(J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}) = 1.8390\times 10^2 + 1.9966T$ $(283K<T<353K)$，298.15K 时标准摩尔热容 $C^{\ominus}_{p,m}$(α-Al_2O_3)=79.44$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$，与文献值 79.02$J\cdot mol^{-1}\cdot K$ 的相对误差为 0.53%，显示所用微量热系统稳定、准确、可靠。

14.3　比热容随温度变化的表达式

比热容(C_p)随温度(T)的变化是通过实验测定的，连续得到比热容与温度的关系方程按式(14-8)。通常，$C_p=f(T)$的函数关系式为

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5 \qquad (14\text{-}9)$$

如果要求精度不是很高，也可采用 $C_p = a + bT$ 等更简化的形式。在这些实验数据拟合的函数中，a、b、c、d、e、f 为各 EM 的特性常数，随 EM 物种、相态及使用的温度范围不同而不同。

14.4　标样及比热容推荐值

为考核量热系统测比热容的可靠性，Sabbah 等[9]汇集了 14 种常用比热容标样：α-Al_2O_3、Pt、Cu、苯甲酸、2,2-二甲基丙烷、Mo、萘、二苯醚、正庚烷、六氟苯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、水和苯在不同温度下的摩尔热容 $C_{p,m}$ 和比热容 C_p，供使用者参考。

(1) α-Al_2O_3，M=101.9612$g\cdot mol^{-1}$。

T/K	$C_{p,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_p/(J·g^{-1}·K^{-1})
10	0.0091	8.92496×10^{-5}
25	0.146	0.001431917
50	1.507	0.014780132
75	5.685	0.055756503
100	12.855	0.126077371
150	31.95	0.313354492
200	51.12	0.501367187
250	67.08	0.657897318
298.15	79.01	0.77490261
300	79.41	0.778825671
350	88.84	0.871311832
400	96.08	0.942319235
450	101.71	0.997536318
500	106.13	1.040886141
550	109.67	1.07560523
600	112.55	1.103851269
650	114.92	1.127095405
700	116.92	1.14671071
800	120.14	1.17829135
900	122.66	1.203006634
1000	124.77	1.22370078
1100	126.61	1.241746861
1200	128.25	1.25783141
1250	129.01	1.265285226
1300	129.74	1.272444812
1350	130.43	1.279212092
1400	131.08	1.285587066
1450	131.70	1.291667811
1500	132.29	1.297454326
1550	132.84	1.302848535
1600	133.86	1.31285234
1650	133.85	1.312754263
1700	134.31	1.317265783

续表

T/K	$C_{p,m}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	C_p/(J · g^{-1} · K^{-1})
1750	134.73	1.321384997
1800	135.13	1.325308058
1850	135.50	1.32893689
1900	135.85	1.332369568
1950	136.18	1.335606093
2000	136.50	1.338744542
2050	136.80	1.341686838
2100	137.10	1.344629133
2150	137.41	1.347669506
2200	137.73	1.350807954
2250	138.06	1.35404448

(2) Pt，M=195.08g · mol^{-1}。

T/K	$C_{p,m}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	C_p/(J · g^{-1} · K^{-1})
298.15	25.87	0.1326
400	26.47	0.1357
500	26.98	0.1383
600	27.53	0.1411
700	28.04	0.1437
800	28.58	0.1465
900	29.06	0.1490
1000	29.50	0.1512
1100	30.11	0.1543
1200	30.63	0.1570
1300	31.19	0.1599
1400	31.72	0.1626
1500	32.22	0.1652

(3) Cu，M=63.546g · mol^{-1}。

<30K：

$$C_{p,m}/(\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}) = \sum A_n (T/K)^n$$

$$A_1 = 6.9260 \times 10^{-4}$$

$A_3 = 4.7369 \times 10^{-5}$

$A_5 = 1.9537 \times 10^{-9}$

$A_7 = 1.0869 \times 10^{-10}$

$A_9 = -1.9745 \times 10^{-13}$

$A_{11} = 1.3343 \times 10^{-16}$

$A_{13} = -3.2196 \times 10^{-20}$

30～300K：

$A_0 = -0.128\ 575\ 381\ 8 \times 10^{-1}$

$A_1 = 0.309\ 896\ 712\ 1$

$A_2 = -0.292\ 498\ 579\ 2 \times 10^{-1}$

$A_3 = 0.141\ 858\ 626\ 0 \times 10^{-2}$

$A_4 = -0.337\ 048\ 951\ 3 \times 10^{-4}$

$A_5 = 0.485\ 667\ 562\ 1 \times 10^{-6}$

$A_6 = -0.464\ 677\ 340\ 2 \times 10^{-8}$

$A_7 = 0.307\ 052\ 702\ 3 \times 10^{-10}$

$A_8 = -0.141\ 919\ 888\ 6 \times 10^{-12}$

$A_9 = 0.455\ 751\ 904\ 0 \times 10^{-15}$

$A_{10} = -0.989\ 473\ 126\ 3 \times 10^{-18}$

$A_{11} = 0.137\ 052\ 966\ 2 \times 10^{-20}$

$A_{12} = -0.107\ 449\ 737\ 7 \times 10^{-23}$

$A_{13} = 0.351\ 716\ 137\ 4 \times 10^{-27}$

(4) 苯甲酸，$C_7H_6O_2$，$M = 122.1234 g \cdot mol^{-1}$。

T/K	$C_{p,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_p/(J·g^{-1}·K^{-1})
10	2.094	0.0171
20	11.06	0.0906
40	31.70	0.2596
60	45.79	0.3749
80	55.82	0.4571
100	64.01	0.5241
120	71.53	0.5857
140	79.01	0.6470
160	86.70	0.7099
180	94.65	0.7750

续表

T/K	$C_{p,m}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	C_p/(J · g^{-1} · K^{-1})
200	102.88	0.8424
220	111.42	0.9124
240	120.26	0.9847
260	129.31	1.0588
280	138.44	1.1336
300	147.64	1.2089
320	156.87	1.2845
350	170.70	1.3978

(5) 2,2-二甲基丙烷,C_5H_{12},M=72.1503g · mol^{-1}。

T/K	$C_{p,m}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	C_p/(J · g^{-1} · K^{-1})
5	0.0662	0.00092
10	0.7655	0.01061
15	2.215	0.03070
20	3.953	0.05479
60	11.40	0.15800
70	12.62	0.17491
80	14.16	0.19626
90	15.68	0.21732
100	17.19	0.23825
120	21.23	0.29425
138	26.14	0.36230
143	24.61	0.34109
160	25.64	0.35537
180	26.92	0.37311
200	28.02	0.38836
220	29.53	0.40928
240	31.22	0.43271
254	32.84	0.45516

(6) Mo, M=95.94$g \cdot mol^{-1}$。

T/K	$C_{p,m}$/($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	C_p/($J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$)
273.15	23.56	0.24557
300	23.96	0.24974
400	25.09	0.26152
500	25.85	0.26944
600	26.46	0.27580
700	26.99	0.28132
800	27.45	0.28612
900	27.89	0.29070
1000	28.34	0.29539
1100	28.88	0.30102
1200	29.55	0.30801
1300	30.17	0.31447
1400	30.87	0.32176
1500	31.67	0.33010
1600	32.52	0.33896
1700	33.44	0.34855
1800	34.44	0.35897
1900	35.51	0.37013
2000	36.68	0.38232
2100	37.93	0.39535
2200	39.27	0.40932
2300	40.71	0.42433
2400	42.25	0.44038
2500	43.94	0.45799
2600	45.93	0.47874
2700	48.43	0.50479
2800	51.65	0.53836

(7) 萘，$C_{10}H_8$，M=128.1735g • mol^{-1}。

T/K	$C_{sat,m}$/(J • mol^{-1} • K^{-1})	C_{sat}/(J • g^{-1} • K^{-1})
固态		
10	1.766	0.01378
20	10.94	0.08535
40	30.12	0.23499
60	42.65	0.33275
80	51.99	0.40562
100	60.29	0.47038
120	68.54	0.53474
140	77.11	0.60161
160	86.38	0.67393
180	96.25	0.75094
200	106.7	0.83247
220	117.7	0.91829
240	129.2	1.00801
260	141.2	1.10163
280	153.8	1.19994
300	167.0	1.30292
320	181.1	1.41293
340	197.2	1.53854
350	205.8	1.60564
液态		
360	220.1	1.71720
380	228.0	1.77884
400	235.8	1.83969
420	243.6	1.90055
440	251.3	1.96062

（8）二苯醚，$C_{12}H_{10}O$，M=170.2108g·mol^{-1}。

T/K	$C_{sat,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_{sat}/(J·g^{-1}·K^{-1})
固态		
10	3.283	0.01929
20	18.06	0.10610
40	45.44	0.26696
60	61.92	0.36378
80	73.77	0.43340
100	84.35	0.49556
120	94.82	0.55707
140	105.88	0.62205
160	117.64	0.69114
180	129.98	0.76364
200	143.09	0.84066
220	156.86	0.92156
240	171.32	1.00652
260	186.49	1.09564
280	202.04	1.18700
300	218.06	1.28112
300.03	218.25	1.28223
液态		
300.3	268.42	1.57699
320	277.17	1.62839
340	286.25	1.68174
360	296.35	1.74108
380	304.39	1.78831
400	313.33	1.84084
420	322.36	1.89389
440	331.30	1.94641
460	340.32	1.99940
480	349.16	2.05134
500	358.04	2.10351
520	366.92	2.15568
540	375.78	2.20773
560	384.63	2.25973
570	389.05	2.28570

(9) 正庚烷，$C_7H_{16}O$，M＝100.2040g · mol^{-1}。

T/K	$C_{sat,m}$/(J · mol^{-1} · K^{-1})	C_{sat}/(J · g^{-1} · K^{-1})
固态		
10	1.770	0.01766
20	11.80	0.11776
40	38.17	0.38092
60	60.48	0.60357
80	78.28	0.78121
100	92.77	0.92581
120	105.20	1.04986
140	116.83	1.16592
160	129.03	1.28767
180	145.13	1.44835
182.59	148.58	1.48278
液态		
182.59	203.15	2.02736
200	201.31	2.00900
220	202.74	2.02327
240	206.47	2.06050
260	211.73	2.11299
280	218.23	2.17786
300	225.44	2.24981
320	233.25	2.32775
340	241.67	2.41178
360	250.63	2.50120
380	260.10	2.59570
400	270.13	1.58703

(10)六氟苯,C_6F_6,M=186.0564g·mol^{-1}。

T/K	$C_{sat,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_{sat}/(J·g^{-1}·K^{-1})
固态		
10	4.43	0.02381
20	18.44	0.09911
40	38.83	0.2087
60	55.10	0.296147
80	71.04	0.38182
100	86.99	0.467546
120	102.5	0.550908
140	117.4	0.630991
160	131.8	0.708387
180	145.2	0.780409
200	157.0	0.84383
220	167.3	0.89919
240	176.9	0.950787
260	185.9	0.999159
278.30	193.9	1.042157
液态		
278.30	218.6	1.174913
280	218.9	1.176525
300	222.0	1.193187
320	226.0	1.214685
340	229.9	1.235647
350	231.9	1.246396

(11)聚苯乙烯,-$CH_2CH(C_6H_5)$-,M=104.151g·mol^{-1}。

T/K	$C_{p,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_p/(J·g^{-1}·K^{-1})
10	3.34	0.032069
20	10.76	0.103312
40	23.56	0.22621
60	32.90	0.315888
80	40.67	0.390491
100	47.71	0.458085

续表

T/K	$C_{p,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_p/(J·g^{-1}·K^{-1})
120	54.59	0.524143
140	61.44	0.589913
160	68.66	0.659235
180	76.22	0.731822
200	84.17	0.808154
220	92.50	0.888134
240	101.2	0.971666
260	110.1	1.057119
280	119.1	1.143532
300	128.3	1.231865
320	137.6	1.321159
340	146.9	1.410452
360	156.3	1.500706
380	194.5	1.867481
400	201.0	1.92989
420	207.5	1.9923
440	214.0	2.054709
460	220.5	2.117118

(12)聚氯乙烯(PVC),-CH_2CHCl-,M=62.4985g·mol^{-1}。

T/K	$C_{p,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_p/(J·g^{-1}·K^{-1})
10	1.81	0.028961
20	5.92	0.094722
40	13.4	0.214405
60	18.8	0.300807
80	23.1	0.369609
100	26.8	0.42881
120	30.3	0.484812
140	33.6	0.537613
160	36.7	0.587214
180	39.9	0.638415
200	43.0	0.688017

续表

T/K	$C_{p,m}$/(J • mol^{-1} • K^{-1})	C_p/(J • g^{-1} • K^{-1})
220	46.2	0.739218
240	49.4	0.790419
260	52.6	0.84162
280	56.0	0.896022
300	59.4	0.950423
320	62.9	1.006424
340	67.0	1.072026
360	91.1	1.457635
380	98.1	1.569638

(13) 水,H_2O,M=18.0153g • mol^{-1}。

T/K	$C_{sat,m}$/(J • mol^{-1} • K^{-1})	C_p/(J • g^{-1} • K^{-1})
273.15	75.993	4.218248
278.15	75.714	4.202761
283.15	75.532	4.192658
288.15	75.417	4.186275
293.15	75.345	4.182278
298.15	75.303	4.179947
303.15	75.282	4.178781
308.15	75.277	4.178504
313.15	75.283	4.178837
318.15	75.298	4.17967
323.15	75.320	4.180891
328.15	75.350	4.182556
333.15	75.385	4.184499
338.15	75.423	4.186608
343.15	75.476	4.18955
348.15	75.532	4.192658
353.15	75.594	4.1961
358.15	75.667	4.200152
363.15	75.746	4.204537
368.15	75.835	4.209477
373.15	75.934	4.214973

(14) 苯，C_6H_6，$M=78.1136g \cdot mol^{-1}$。

T/K	$C_{sat,m}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	C_{sat}/(J·g^{-1}·K^{-1})
278.7	131.9	1.688566
280	132.2	1.692407
290	134.3	1.719291
300	136.5	1.747455
310	138.7	1.775619
320	141.0	1.805063
330	143.3	1.834508
340	145.9	1.867793
350	148.5	1.901077

习　题

14-1　如何进行物质的比热容测定？

14-2　根据 Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的 3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪(BTATz)的比热容随温度变化的表达式：C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=0.0523+3.22\times10^{-3}T-1.653\times10^{-6}T^2$(283K$<T<$353K)，试用比热容与热力学函数的关系式

$$H_r-H_{298.15}=\int_{298.15}^{T}C_p\,dT$$

$$S_r-S_{298.15}=\int_{298.15}^{T}C_pT^{-1}\,dT$$

$$G_r-G_{298.15}=\int_{298.15}^{T}C_p\,dT-T\int_{298.15}^{T}C_pT^{-1}\,dT$$

计算 BTATz 在 285～350K 温区以 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

14-3　已知 Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的 C_p-T 关系式：C_p(DNTF,J·g^{-1}·K^{-1})$=0.31064+2.109\times10^{-3}T$(285K$<T<$345K)，计算 DNTF 在 285～345K 温区以 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

14-4　依据 Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的 2,4,6,8,10,12-六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW,CL-20)的 C_p-T 关系式：C_p(CL-20,J·g^{-1}·K^{-1})$=0.2472+2.705\ 992\times10^{-3}T$(283.4K$<T<$344.7K)，计算 CL-20 在 284～344K 温区以 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

14-5　依据 Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的(BAMO/AMMO)共聚物的 C_p-T 关系式：C_p(BAMO/AMMO 共聚物,J·g^{-1}·K^{-1})$=1.1089+2.0852\times10^{-3}T$(283K$<T<$353K)，计算 BAMO/AMMO 共聚物在 285～350K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

14-6　依据 Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的 1,2,4-三唑硝酸盐的 C_p-T 关系式：C_p(J·g^{-1}·

K^{-1})$=-0.0596+5.0480\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算1,2,4-三唑硝酸盐在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-7　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的1,2,3-三唑硝酸盐的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=-0.3227+5.1535\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算1,2,3-三唑硝酸盐在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-8　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=-0.356+2.957\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-9　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.252+3.131\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-10　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=-2.1944+1.8113\times10^{-2}T-2.3142\times10^{-5}T^2$($283K<T<353K$),计算NNHT在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-11　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的3,6-二肼基-1,2,4,5-四嗪(DHT)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.3458+3.1712\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算DHT在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-12　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(简称NTO)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.2806+2.7103\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算NTO在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-13　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的NTO胍盐(简称GNTO)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.2732+3.0931\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算GNTO在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-14　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋喃(CL-14)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=-2.437+1.883\times10^{-2}T-2.537\times10^{-5}T^2$($283K<T<353K$),计算CL-14在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-15　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的黑索今(RDX)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=-1.1727+1.5176\times10^{-2}T-1.8752\times10^{-5}T^2$($283K<T<353K$),计算RDX在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-16　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的2,4-二硝基苯甲醚(2,4-DNAN)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.3163+2.6489\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算2,4-DNAN在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-17　依据Micro-DSC Ⅲ微热量仪测得的N-脒基脲二硝酰胺(GUDN)的C_p-T关系式:C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)$=0.2069+3.4400\times10^{-3}T$($283K<T<353K$),计算GUDN在285～350K温区以标准状态298.15K为基准的焓、熵和Gibbs自由能函数值。

14-18　已知 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)的放热分解反应数据:$E=344.35\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=1034.50\text{s}^{-1}$,分解热 $Q=502.2\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,$T=T_b=437.38\text{K}$,$T_0=T_{00}=471.61\text{K}$,$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 和比热容数据 C_p-T 关系式:$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=0.2690+3.0968\times10^{-3}T$。

(1) 若 FOX-7 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,试问 $n=0$ 时,FOX-7 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?若 $n=2$ 时,FOX-7 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?

(2) 计算 FOX-7 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

14-19　已知 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯胍盐[G(FOX-7)]的放热分解反应数据:$E=183.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=1018.14\text{s}^{-1}$,分解热 $Q=358.0\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,$T=T_b=474.87\text{K}$,$T_0=T_{00}=460.11\text{K}$,$T_{p0}=465.74\text{K}$,$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,比热容数据 C_p-T 关系式:$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=-2.3346+2.0290\times10^{-2}T-2.6476\times10^{-5}T^2$。

(1) 若 G(FOX-7)热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,试问 $n=0$ 时,G(FOX-7)从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?若 $n=2$ 时,G(FOX-7)从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?

(2) 计算 G(FOX-7)在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-20　已知 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯钾盐[K(FOX-7)·H_2O]的放热分解反应数据:$E=135.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=1012.17\text{s}^{-1}$,分解热 $Q=95.59\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$T=T_b=485.17\text{K}$,$T_0=T_{00}=470.72\text{K}$,$T_{p0}=485.46\text{K}$,$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 和比热容数据 C_p-T 关系式:$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=-0.6991+8.9502\times10^{-3}T-1.0537\times10^{-5}T^2$。

(1) 若 K(FOX-7)·H_2O 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,试问 $n=0$ 时,K(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?若 $n=2$ 时,K(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?

(2) 计算 K(FOX-7)·H_2O 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-21　已知 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯铷盐[Rb(FOX-7)·H_2O]的放热分解反应数据:$E=158.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,$A=1014.61\text{s}^{-1}$,分解热 $Q=518.9\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,$T=T_b=489.37\text{K}$,$T_0=T_{00}=470.93\text{K}$,$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,$T_{p0}=477.23\text{K}$ 和比热容数据 C_p-T 关系式:$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=0.2245+2.1580\times10^{-3}T$。

(1) 若 Rb(FOX-7)·H_2O 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,试问 $n=0$ 时,Rb(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?若 $n=2$ 时,Rb(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少?

(2) 计算 Rb(FOX-7)·H_2O 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-22　已知1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯铯盐[Cs(FOX-7)·H_2O]的放热分解反应数据：E=175.7kJ·mol^{-1}，A=1016.20s^{-1}，分解热 Q=394.9J·g^{-1}，$T=T_b$=496.88K，$T_0=T_{00}$=484.55K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，T_{P0}=485.65K 和比热容数据 C_p-T 关系式：C_p(J·g^{-1}·K^{-1})=0.2353+1.4560×10^{-3} T。

(1) 若 Cs(FOX-7)·H_2O 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，Cs(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，Cs(FOX-7)·H_2O 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 Cs(FOX-7)·H_2O 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-23　已知1-氨基-1-肼基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的放热分解反应数据：M=163.11 g·mol^{-1}，E=156.3kJ·mol^{-1}，A=1019.29s^{-1}，分解热 Q=1786.6J·g^{-1}，$T=T_b$=371.31K，$T_0=T_{00}$=349.17K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，T_{P0}=383.84K 和比热容数据 C_p-T 关系式：C_p(J·g^{-1}·K^{-1})=1.2622+1.2313×10^{-4} T。

(1) AHDNE 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 AHDNE 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-24　已知1-氨基-1-肼基-2,2-二硝基乙烯钾盐[K(AHDNE)]的放热分解反应数据：M=162.12g·mol^{-1}，E=186.2kJ·mol^{-1}，A=1019.63s^{-1}，分解热 Q=2662.5J·g^{-1}，$T=T_b$=444.53K，$T_0=T_{00}$=420.68K，$f(\alpha)=3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$，$T_{P0}$=437.76K 和比热容数据 C_p-T关系式：C_p(J·g^{-1}·K^{-1})=0.4278+2.0311×10^{-3} T。

(1)K(AHDNE)从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 K(AHDNE)在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-25　已知1-氨基-1-(2,4-二硝基苯肼基)-2,2-二硝基乙烯(APHDNE)的放热分解反应数据：M=163.16g·mol^{-1}，E=279.6kJ·mol^{-1}，A=1026.22s^{-1}，分解热 Q=525.3J·g^{-1}，$T=T_b$=510.81K，$T_0=T_{00}$=482.99K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，T_{P0}=508.16K 和比热容数据 C_p-T 关系式：C_p(J·g^{-1}·K)=5.9561×10^{-2}+3.5056×10^{-3} T。

(1) 若 APHDNE 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，APHDNE 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，APHDNE 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 APHDNE 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-26　已知1-氨基-1-甲胺基-2,2-二硝基乙烯的放热分解反应数据：M=162.12g·mol^{-1}，E=229.20kJ·mol^{-1}，A=1021.03s^{-1}，分解热 Q=1870.37J·g^{-1}，$T=T_b$=518.04K，$T_0=T_{00}$

$=474.3\text{K}$，$f(\alpha)=\frac{3}{2}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{3}}$，$T_{P0}=508.74\text{K}$ 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\text{J}\cdot \text{g}^{-1}\cdot\text{K})=-1.1740+1.2614\times10^{-2}T-1.5265\times10^{-5}T^2$。

(1) 1-氨基-1-甲胺基-2，2-二硝基乙烯从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 1-氨基-1-甲胺基-2，2-二硝基乙烯在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-27　已知 1-氨基-1-乙胺基-2，2-二硝基乙烯的放热分解反应数据：$E=169.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=1019.24\text{s}^{-1}$，分解热 $Q=374.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$T=T_b=418.35\text{K}$，$T_0=T_{00}=409.52\text{K}$，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，$T_{P0}=410.91\text{K}$ 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=1.4019-4.2008\times10^{-3}T+1.2025\times10^{-5}T^2$。

(1) 若 1-氨基-1-乙胺基-2，2-二硝基乙烯热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，1-氨基-1-乙胺基-2，2-二硝基乙烯从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，1-氨基-1-乙胺基-2，2-二硝基乙烯从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 1-氨基-1-乙胺基-2，2-二硝基乙烯在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-28　已知 2-(二硝基亚甲基)-1，3-二氮环戊烷(DNDZ)的放热分解反应数据：$M=174.13\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E=269.70\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=1024.51\text{s}^{-1}$，分解热 $Q=1821.23\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，$T=T_b=534.19\text{K}$，$T_0=T_{00}=489.01\text{K}$，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=0.2756+3.0313\times10^{-3}T$。

(1) 若 DNDZ 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，DNDZ 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，DNDZ 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 DNDZ 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-29　已知 2-(二硝基亚甲基)-1，3-二氮环戊烷甲盐(K(DNDZ))的放热分解反应数据：$M=212.22\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E=152.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=1013.92\text{s}^{-1}$，分解热 $Q=1832.49\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，$T=T_b=481.78\text{K}$，$T_0=T_{00}=451.51\text{K}$，$f(\alpha)=3(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}$，$T_{P0}=478.02\text{K}$ 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})=-0.7957+9.4028\times10^{-3}T-1.0679\times10^{-5}\times T^2$。

(1) K(DNDZ)从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 K(DNDZ)在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-30　已知 2-(二硝基亚甲基)-5-甲基-1，3-二氮环戊烷(DNMDZ)的放热分解反应数据：$E=125.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=1010.27\text{s}^{-1}$，分解热 $Q=2067.3\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，$T=T_b=494.15\text{K}$，$T_0=T_{00}=$

456.33K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，$T_{P0}=500.79$K 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=0.2094+3.1998\times10^{-3}T$。

(1) 若 DNMDZ 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，DNMDZ 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，DNMDZ 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 DNMDZ 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-31　已知 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环己烷(DNDP)的放热分解反应数据：$E=199.8\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$A=1018.08\mathrm{s^{-1}}$，分解热 $Q=2004.8\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，$T=T_b=510.35$K，$T_0=T_{00}=463.43$K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，$T_{P0}=502.26$K 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=0.3174+2.6391\times10^{-3}T$。

(1) 若 DNDP 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，DNDP 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，DNDP 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 DNDP 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-32　已知 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环庚烷(DNDH)的放热分解反应数据：$E=335.3\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$A=1033.88\mathrm{s^{-1}}$，分解热 $Q=1992.3\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，$T=T_b=489.05$K，$T_0=T_{00}=463.94$K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，$T_{P0}=483.95$K 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=0.02098+3.5032\times10^{-3}T$。

(1) 若 DNDH 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，DNDH 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，DNDH 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 DNDH 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-33　已知 4,5-羟基-2-(二硝基亚甲基)-咪唑烷(DDNI)的放热分解反应数据：$E=289.5\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$A=1031.16\mathrm{s^{-1}}$，分解热 $Q=940.1\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，$T=T_b=456.93$K，$T_0=T_{00}=439.99$K，$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，$T_{P0}=450.94$K 和比热容数据 C_p-T 关系式：$C_p(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=17.9833\times10^{-3}+3.4828\times10^{-3}T$。

(1) 若 DDNI 热分解反应服从微分机理函数 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，试问 $n=0$ 时，DDNI 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？若 $n=2$ 时，DDNI 从放热分解反应过渡到绝热爆炸的至爆时间是多少？

(2) 计算 DDNI 在 283～353K 温区以标准状态 298.15K 为基准的焓、熵和 Gibbs 自由能函数值。

(3) 计算热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}$。

14-34　依据精密自动绝热热量计测得的 2-吡啶乙醛肟($C_6H_6N_2O$,M=122.12g·mol^{-1})在 80～373K 温区的摩尔热容数据

T/K	C_p/(J·K^{-1}·mol^{-1})	T/K	C_p/(J·K^{-1}·mol^{-1})	T/K	C_p/(J·K^{-1}·mol^{-1})
80.459	51.676	182.381	97.915	284.009	145.454
84.395	53.782	185.453	99.230	287.035	147.062
87.269	55.385	188.500	100.673	290.037	148.677
90.224	57.071	191.524	101.974	293.009	149.589
93.263	58.782	194.525	103.155	295.976	150.985
96.219	60.423	197.504	104.640	298.931	152.097
99.102	61.803	200.466	106.057	301.865	153.857
102.071	63.155	203.408	107.000	304.784	154.721
105.127	64.653	206.328	108.590	307.687	155.908
108.120	65.953	209.234	109.824	310.570	157.909
111.052	67.399	212.222	111.347	313.438	159.333
113.933	68.687	215.294	112.899	316.285	160.277
116.902	69.935	218.346	113.966	319.112	161.830
119.961	71.329	221.376	115.374	321.922	163.285
122.969	72.927	224.384	117.315	324.797	164.636
125.935	74.138	227.368	118.697	327.740	165.878
128.855	75.406	230.298	120.004	330.664	167.182
131.738	76.558	233.323	121.772	333.568	168.109
134.710	77.885	236.347	123.515	336.450	169.621
137.773	79.053	239.262	124.251	339.314	171.009
140.797	80.490	242.248	125.830	342.158	172.573
143.787	81.654	245.318	127.093	344.982	173.513
146.741	82.724	248.389	128.401	347.783	174.141
149.664	83.990	251.438	129.847	350.554	175.824
152.558	85.274	254.474	130.364	353.292	176.471
155.540	86.711	257.497	131.522	355.961	177.079
158.614	87.834	260.500	132.739	358.396	178.592
161.656	88.910	263.487	134.492	360.605	179.152
164.672	90.296	266.458	136.140	363.305	180.384
167.664	91.696	269.411	137.724	365.844	181.564
170.634	92.907	272.346	139.497	367.878	182.966
173.579	93.875	275.265	140.579	370.494	183.669
176.498	95.229	278.165	142.551	372.973	184.416
179.396	96.674	281.055	143.696		

(1) 用最小二乘法构建 C_p-T 关系式：$C_p = \sum_{i=0}^{4} A_i x^i$ (J · K · mol^{-1})，$x = [T - (T_{max} + T_{min})/2]/[(T_{max} - T_{min})/2]$。

(2) 计算温区 80～375K、5K 等温间隔的 $C_6H_6N_2O$ 的摩尔热容舒平值、$H_T - H_{298.15}$ 和 $S_T - S_{298.15}$ 值。

14-35　依据精密自动绝热热量计测得的稀土钬丙氨酸配合物 $[Ho_2(Ala)_4(H_2O)_8]Cl_6$ 的数据：

T/K	C_p/(J · K^{-1} · mol^{-1})	T/K	C_p/(J · K^{-1} · mol^{-1})	T/K	C_p/(J · K^{-1} · mol^{-1})
78.328	410.13	180.23	849.95	273.782	1031.6
79.952	416.66	183.250	860.69	276.705	1045.1
82.389	430.83	186.282	863.50	279.627	1050.9
86.032	449.38	189.286	873.16	282.549	1061.8
90.803	473.82	191.234	879.30	285.390	1070.6
95.361	495.72	192.127	885.45	288.231	1080.6
99.746	515.92	193.101	886.76	291.071	1090.5
103.982	534.44	194.075	887.77	293.912	1102.2
108.093	551.37	196.834	894.23	296.834	1111.8
112.090	570.42	201.136	904.77	299.765	1120.7
115.995	588.31	205.519	916.19	302.679	1125.2
119.812	605.70	209.740	923.21	306.575	1133.6
123.550	620.18	213.880	928.92	311.201	1144.1
127.218	635.11	218.019	945.17	315.747	1150.5
130.830	651.99	222.159	962.73	319.237	1161.0
134.388	666.44	226.299	1022.9	322.779	1163.8
137.906	684.46	230.601	1113.4	326.136	1172.4
141.369	705.18	235.091	1198.0	329.627	1178.6
144.806	719.92	239.367	1087.2	333.023	1180.1
148.198	733.84	243.019	1047.9	336.364	1183.8
151.551	748.79	246.266	1032.6	339.692	1187.4
154.870	759.41	249.432	1019.8	343.101	1196.3
158.152	769.45	252.597	1014.1	346.429	1201.8
161.402	781.30	255.763	1006.7	349.756	1213.2
164.615	796.77	258.795	1007.4	353.084	1221.2
167.789	807.77	261.832	1010.6	356.331	1228.3
170.931	821.15	264.846	1012.8	359.578	1240.1
174.045	831.64	267.843	1020.1	362.744	1245.6
177.136	839.15	270.829	1032.6		

(1) 用最小二乘法构建 C_p-T 关系式：$C_p = \sum_{i=0}^{4} A_i x^i (J \cdot K \cdot mol^{-1})$，$x = [T-(T_{max}+T_{min})/2]/[(T_{max}-T_{min})/2]$。

(2) 计算温区 80～365K、5K 等温间隔的 $[Ho_2(Ala)_4(H_2O)_8]Cl_6$ 的摩尔热容舒平值、$H_T - H_{298.15}$ 和 $S_T - S_{298.15}$ 值。

第 15 章　微量热法测固体材料的热导率

15.1 补　偿　法[156～159,161]

15.1.1　补偿法热导率计算式的导出

若如图 15-1 所示的圆筒体的长度很长,则沿轴向的导热可忽略不计,在此条件下,可认为温度仅沿半径方向发生变化。因此,采用圆柱坐标时,温度场就化为一维。由此可知圆筒壁中的温度分布方程式。

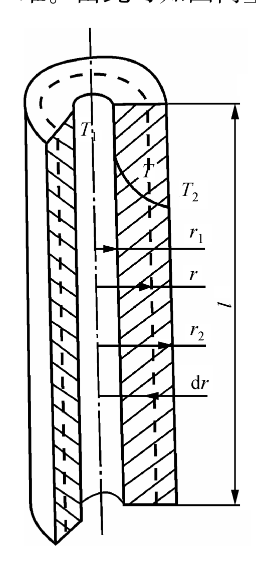


图 15-1　单层圆筒壁

r_1、r_2 为圆筒体内、外半径,m;T_1、T_2 为圆筒体内、外表面温度,K;r 为圆筒体任意半径,m;T 为圆筒体内任意点温度,K;$\mathrm{d}r$ 为微元筒厚度,m;l 为圆筒壁长度,m。

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}\ln\left(\frac{r}{r_1}\right) \tag{15-1}$$

方程(15-1)两边对 r 微分,得

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = \frac{1}{r}\frac{T_2 - T_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{15-2}$$

稳态下,通过任意半径 r 的整个圆筒壁的热流量为常数,它可用如下 Fourier 定律的热流量表达式描述:

$$Q_s = -\lambda F\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = -\lambda\cdot 2\pi rl\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \tag{15-3}$$

式中,$F = 2\pi rl$,为图 15-1 中半径 r 的圆筒壁面积,m^2;Q_s 为通过圆筒壁的热流量,$\mathrm{J\cdot s^{-1}}$;λ 为被测圆筒体材料的热导率,$\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$ 或 $\mathrm{J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$。

式(15-2)代入式(15-3),得通过整个圆筒壁的热流量计算式

$$Q_s = \frac{2\pi\lambda l(T_1 - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{15-4}$$

同理可得,通过如图 15-1 所示的从半径 r 到 r_2 的圆筒壁的热流量

$$Q = \frac{2\pi\lambda l(T - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r}\right)} \tag{15-5}$$

稳态下，$Q = Q_s$，即

$$Q_s = \frac{2\pi\lambda l(T - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r}\right)} \tag{15-6}$$

若实验上能满足条件：①在 $l \gg 2r_2$ 的圆筒体上部和下部分别加上隔热层，使通过上下底的热流量减至忽略不计的程度；②若令置在半径为 r_1 孔中的已知阻值和电流值的 Joule 热源或恒功率源产生的热功率辐射给圆筒体，使稳态下达到热电堆内壁面的热流量 Q_s 被 Peltier 电流致冷补偿，满足量热单元输出的热电势为零，则在如图 15-1 所示的微元筒体内积聚的热量将由如下两部分组成：

第一部分热量 dq_1，由 $T > T_2$ 引起，其值为

$$dq_1 = (dV) \cdot \gamma \cdot (T - T_2) = 2\pi rl dr \cdot \gamma \cdot (T - T_2) \tag{15-7}$$

式中，γ为圆筒体材料的单位体积热容，$J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$。

式(15-6)代入式(15-7)，得

$$dq_1 = \frac{\gamma}{\lambda} Q_s r \ln\left(\frac{r_2}{r}\right) \cdot dr = \frac{Q_s}{h} r \ln\left(\frac{r_2}{r}\right) dr \tag{15-8}$$

此处

$$h = \frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\lambda}{c\rho} \tag{15-9}$$

式中，h 为圆筒体材料的导温系数(或称热扩散率)，$m^2 \cdot s^{-1}$；c 为圆筒体材料的比热容，$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$；$\rho$为圆筒体材料的密度，$kg \cdot m^{-3}$。

式(15-8)两边积分，得

$$\int_0^{q_1} dq_1 = \frac{Q_s}{h} \int_{r_1}^{r_2} r \ln\left(\frac{r_2}{r}\right) dr \tag{15-10}$$

由此得积聚在整个圆筒体内的第一部分不平衡热 q_1 的计算式

$$q_1 = \frac{Q_s}{h}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} - \frac{1}{2} r_1^2 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right] \tag{15-11}$$

第二部分热量 dq_2，由 T_2 高于切断 Joule 和 Peltier 电流后试样达到平衡时的温度 T_e 引起，其值为

$$dq_2 = 2\pi rl dr \cdot \gamma(T_2 - T_e) \tag{15-12}$$

因为稳态下积聚在圆筒体外表面到热电堆内套壁面的空间和部件内的不平衡热与通过圆筒壁的热流量 Q_s 成正比，所以温差($T_2 - T_e$)与热流量也成正比，即

$$T_2 - T_e = kQ_s \tag{15-13}$$

式中，k 为热量计常数，$K \cdot J^{-1} \cdot s$。

式(15-13)代入式(15-12)，得

$$\mathrm{d}q_2 = 2\pi r l \mathrm{d}r \cdot \gamma \cdot kQ_s \tag{15-14}$$

式(15-14)两边积分,得

$$\int_0^{q_2} \mathrm{d}q_2 = 2\pi l\gamma kQ_s \int_{r_1}^{r_2} r\mathrm{d}r \tag{15-15}$$

由此得积聚在整个圆筒体内的第二部分不平衡热 q_2 的计算式

$$q_2 = \pi l\gamma kQ_s(r_2^2 - r_1^2) = V \cdot c\rho \cdot kQ_s = cmQ_s k \tag{15-16}$$

因此,积聚在整个圆筒体内的不平衡热 q_{12} 为

$$q_{12} = q_1 + q_2 = \frac{Q_s}{h}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} - \frac{1}{2}r_1^2 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right] + cmQ_s k \tag{15-17}$$

稳态下,积聚在整个圆筒体外表面到热电堆内套壁面所有空间及部件内的不平衡热 q_3 正比于通过圆筒壁的热流量 Q_s

$$q_3 = DQ_s \tag{15-18}$$

式中,D 为积聚 q_3 体系的热不平衡系数,s。

量热体系总不平衡热 q 由 q_{12} 和 q_3 两部分组成

$$q = q_{12} + q_3 = q_1 + q_2 + q_3 \tag{15-19}$$

由此知,量热体系总热不平衡系数 D'的表达式为

$$D' = \frac{q}{Q_s} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{Q_s} = \frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2h}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + cmk + D \tag{15-20}$$

联立式(15-9)和式(15-20),得圆筒体材料的热导率计算式

$$\lambda = \frac{c\rho}{\dfrac{q}{Q_s} - (cmk + D)}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-21}$$

式中,k 和 D 值由 4 种已知 λ 值的标准圆筒体材料按方程(15-22)确定

$$D + cmk = \frac{q}{Q_s} - \frac{c\rho}{\lambda}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-22}$$

这样,只要将微量热量计测得的 Q_s、q 和 c 值,测高仪(或游标卡尺)测得的几何尺寸 r_1 和 r_2 值,密度法测得的 ρ值,常数 k 和 D 值分别代入式(15-21),可得质量为 m 的圆筒体材料的 λ 值。

15.1.2 试样

推进剂双铅-2(NC/NG/二硝基甲苯/二号中定剂/凡士林/PbO/$CaCO_3$,59.6/25/8.8/3/1.2/1.2/1.2)、SQ(NC/NG/DEP/黏结剂,59/29/7/5)、RHN-149(NC/NG/TA/黏结剂-I,52/25/8/15)、RHN-190(NC/NG/TA/黏结剂-II,52/26/7/15)和 2,4,6-TNT、B 炸药(TNT/RDX/聚醌/MNT/地蜡,40/60/0.5/0.4/0.5)、炸药 JH-9105(RDX/黏结剂/钝感剂,95.59/3.92/0.49)、JO-9159(HMX/黏结剂-1/钝感剂,95/4.3/0.7)、JO-9185(HMX/黏结剂-2/钝感剂,95/4/1)。每种

材料加工两个，如图 15-1 所示（$r_1=1\text{mm}$，$r_2=7.43\text{mm}$，$l=66.18\text{mm}$），要求几何尺寸尽可能一致，外表面光滑规则，上下底面平整。

15.1.3　热导装置

图 15-2 为测量圆筒体材料热导率的装置示意图。它主要由聚四氟乙烯盖、木制实心圆柱体、漆包锰铜加热丝、热量计标准池、待测试样和隔热层组成。聚四氟乙烯盖是一壁厚 4.22mm、直径 14.86mm 的圆片，盖上有两个直径 0.68mm 的小孔，孔内置漆包锰铜丝和外加热导线的焊接点。加热单元由线径 0.08mm（$85.4\Omega\cdot m^{-1}$）的漆包锰铜丝，分两层紧密地排列在长 66.12mm、直径 1.40mm 的木制实心圆柱体上制成，阻值 550Ω。热量计标准池为全钢结构，表面抛光，直径 16.88mm、高 80.04mm、壁厚 0.93mm，空标准池质量及有效容积分别为 29.9050g 和 15mL。待测试样为一长 66.18mm、外径 14.86mm、内径 2.00mm 的单壁圆柱体，内孔置加热单元，圆柱体置标准池内，并满足滑动配合要求。隔热层为一直径 14.86mm、高 0.56mm 的成型发泡聚苯乙烯圆片，置于池底，中心有直径 1.58mm 小孔的圆片，置试样上部。

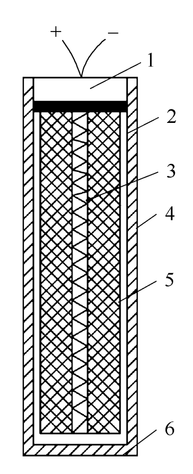


图 15-2　测量圆筒体材料热导率的装置示意图

1. 聚四氟乙烯盖；2. 木制实心圆柱体；3. 漆包锰铜加热丝；4. 热量计标准池；5. 待测试样；6. 隔热层

上述导热装置的温控是由 RD496-H 型恒温控制器实现的，该控制器灵敏度高，稳定性好，控温精度达 0.0005℃。通入加热单元的电能由误差小于±0.1% 的 RD496-B 型恒功率源供给，供给热电堆致冷补偿用的 Peltier 电流由误差小于±0.1% 的 RD496-B 型恒电流源供给。能量由 1000Ω 的标准 Joule 池标定，准确度优于 1%。量热灵敏度为 $50\sim70\mu V\cdot mW^{-1}$，当用 Peltier 效应补偿时，灵敏度为 $46.49\mu V\cdot mW^{-1}$。

15.1.4 仪器

实验在国产 RD496-II 型微热量计上进行,仪器灵敏度为 46.49μV · mW^{-1}。使用前用 Joule 效应进行校正,量热准确度优于 1%。

15.1.5 Q_s 和 q 值的确定

将两个内装加热单元的待测圆筒体或由标准物质构成的圆筒体分别置于两个标准池内,其中一个标准池置于热量计主体的测量端,另一个标准池置于热量计主体的参考端。两池在预定温度下恒温 10h 左右,使量热体系达到稳定热平衡。然后,按图 15-3 所示方法确定 Q_s 和 q 值。

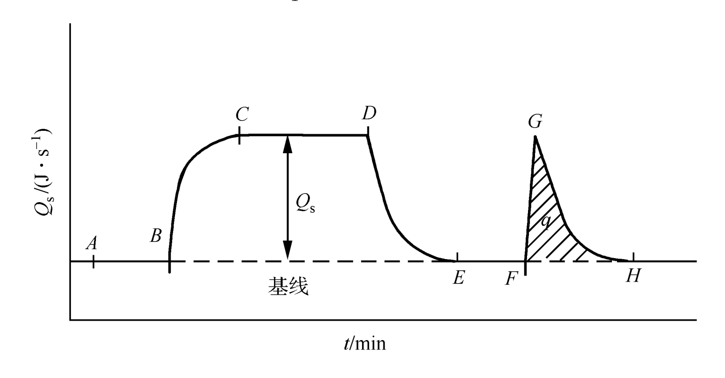


图 15-3 测定固体热导率的示意热谱图

图中,AH 为基线;在 B 点处,通 Joule 电流加热,至 CD 达新的动态平衡;在 D 点,通 Peltier 电流致冷补偿,至 E 点,Joule 效应产生的热功率全被 Peltier 效应补偿;至 F 点,同时切断 Joule 电流和 Peltier 电流;Q_s 为稳态下的热流量;q 为量热体系的总不平衡热。

15.1.6 c、r_1、r_2 和 ρ 值的确定

圆筒体材料的 c 值用微热量热法测定;几何尺寸 r_1 和 r_2 值用光学测高仪或游标卡尺测量;ρ 值用密度瓶法测定。

15.1.7 计算实例

用上述方法测得标准物质:石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯、高压聚乙烯的 Q_s、q、m、ρ、r_1、r_2、S、S_1、S_2、m_1、m_2、c_1 和 c_2 值列在表 15-1 和表 15-2 中。由此可见,S、Q_s 和 q 值的测试精密度分别优于 0.0005%、0.08% 和 0.50%。

表 15-1　计算标准物质比热容用的实测原始数据

测量量	空池子	苯甲酸	二次去离子水	石英玻璃	有机玻璃	聚四氟乙烯	高压聚乙烯
S_0	2994						
σ_{S_0}	4.4×10^{-3}						
$\frac{\sigma_{S_0}}{S_0}$ /%	0.0001						
S_1		3246					
σ_{S_1}		3.0×10^{-3}					
$\frac{\sigma_{S_1}}{S_1}$ /%		0.0001					
S_2			5116				
σ_{S_2}			3.2×10^{-3}				
$\frac{\sigma_{S_2}}{S_2}$ /%			0.0001				
S				4069	3644	3977	3662
σ_S				7.9×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.8×10^{-3}	3.8×10^{-3}
$\frac{\sigma_S}{S}$ /%				0.0002	0.0002	0.0001	0.0001
$m_1\cdot10^3$		3.0284					
$m_2\cdot10^3$			7.3857				
$m\cdot10^3$				19.1310	6.4395	12.9555	5.4793
$c_1\cdot10^{-3}$		1.253[162]					
$c_2\cdot10^{-3}$			4.180[163]				
$c\cdot10^{-3}$				0.8409	1.5173	1.1220	1.8337

注：S_0、S、S_1 和 S_2 分别为体系 I(空测量池)、体系 II(装有待测试样的测量池)、体系 III[装有第一种标准物质(苯甲酸)的测量池]、体系 IV[装有第二种标准物质(二次去离子水)的测量池]由切断 Peltier 电流后开始记录曲线直至回到基线所包围的面积，其值均为 9 次实验结果的平均值、积分数；m_1、m_2 和 m 分别为苯甲酸、二次去离子水和待测试样质量，kg；c_1、c_2 和 c 分别为苯甲酸、二次去离子水和待测试样的比热容，$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$；$\sigma_{S_0}$、$\sigma_{S_2}$、$\sigma_{S_2}$ 和 σ_S 分别为 S_0、S_1、S_2 和 S 的标准偏差，积分数，其值由公式 $\sigma=\sqrt{\frac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=S_0$、S_1、S_2 和 S，$n=9$。

表 15-2　计算 4 种标准物质 λ 值用的实测原始数据

试样	$c \cdot 10^{-3}$	$\rho \cdot 10^{-3}$	$m \cdot 10^{3}$	$r_1 \cdot 10^{3}$	$r_2 \cdot 10^{3}$	q	$\sigma_q \cdot 10^{3}$	$\frac{\sigma_q}{q}$ /%	$Q_s \cdot 10^{3}$	$\sigma_{Q_s} \cdot 10^{6}$	$\frac{\sigma_{Q_s}}{Q_s}$ /%
石英玻璃	0.8409	2.2027	24.5948	1.01	7.42	0.6094	2.8	0.46	9.237	5.0	0.05
			24.8210	1.00	7.43	0.6143	3.0	0.49	9.236	5.0	0.04
有机玻璃	1.517	1.1900	12.6720	1.25	7.40	1.4498	3.9	0.27	9.200	4.0	0.05
			13.3863	1.00	7.41	1.5221	5.1	0.34	9.192	5.0	0.04
聚四氟乙烯	1.122	2.2124	24.6217	1.06	7.42	1.7251	2.9	0.17	9.177	2.0	0.02
			24.5471	1.07	7.40	1.7142	2.0	0.12	9.191	6.0	0.07
高压聚乙烯	1.834	0.9709	10.7744	1.07	7.40	0.8677	2.2	0.25	9.204	4.0	0.04
			10.7762	1.07	7.44	0.8759	2.3	0.26	9.199	3.0	0.03

注：c 为试样的比热容，$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$；$\rho$ 为试样的密度，$kg \cdot m^{-3}$；m 为试样的质量，kg；r_1、r_2 分别为圆筒体试样的内半径和外半径，m；q 为整个体系的不平衡热，J；σ_q 为不平衡热的标准偏差，J；Q_s 为稳态下通过圆筒体试样的热流量，$J \cdot s^{-1}$；σ_{Q_s} 为稳态下热流量的标准偏差，$J \cdot s^{-1}$；q 和 Q_s 均为 9 次实验结果的平均值；σ_q 和 σ_{Q_s} 之值由公式 $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x = q$、Q_s，$n = 9$。

将表 15-1 中空池的 S_0 值，苯甲酸和二次去离子水的 S_1、S_2、m_1、m_2、c_1 和 c_2 值，待测试样石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯和高压聚乙烯的 S、m 值分别代入式(14-5)，所得比热容也列在表 15-1 和表 15-2 中。

将列在表 15-2 中的 4 种标准物质的 8 组 Q_s、q、c、m、ρ、r_1 和 r_2 测试值和列在表 15-3 中的热导率文献值代入式(15-22)，用最小二乘法算得仪器常数 $k=2.3265\text{K}\cdot\text{J}^{-1}\cdot\text{s}$，热不平衡系数 $D=0.9668\text{s}$，相关系数 $r=0.9998$。

表 15-3　在 298K 时标准物质热导率实测值(λ)与文献值(λ_l)的比较

试样	λ_l /(W·m^{-1}·K^{-1})		λ /(W·m^{-1}·K^{-1})	σ_λ /(10^{4}W·m^{-1}·K^{-1})
石英玻璃	1.37[164]		1.37	
			1.37	
		平均值	1.37	0
有机玻璃	0.192[165]		0.192	
			0.192	
		平均值	0.192	0
聚四氟乙烯	0.251[166]		0.251	
			0.251	
		平均值	0.251	0
高压聚乙烯	0.460[167]		0.462	
			0.459	
		平均值	0.461	0.22

将直接测量数据 Q_s、q、m、ρ、r_1、r_2，间接测量数据 c，常数 k 和 D 值代入式(15-21)得到的石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯和高压聚乙烯的 λ 值列在表 15-3中。由表 15-3 可知，λ 值的实测值与文献报道值相差在 0.30% 以内。

将列在表 15-4 中的苯甲酸、二次去离子水、待测炸药试样 JO-9159、JO-9185 和 JH-9105 的实测原始数据和列在表 15-5 中的苯甲酸、α-Al_2O_3、待测推进剂试样 RHN-149、RHN-190、双铅-2、SQ 及 NT 和 B 炸药的实测原始数据代入式(15-35)，算得的相应试样比热容分别列在表 15-4 和表 15-5 中。

表 15-4　计算炸药 JO-9159、JO-9185 和 JH-9105 比热容用的实测原始数据

测量量	空池子	苯甲酸	二次去离子水	JO-9159	JO-9185	JH-9105
S_0	2994					
σ_{S_0}	4.4×10^{-3}					
S_1		3246				
σ_{S_1}		3.0×10^{-3}				
S_2			5116			
σ_{S_2}			3.2×10^{-3}			
S				3725	3734	3729
σ_S				1.4×10^{-3}	2.6×10^{-3}	4.1×10^{-3}
$m_1\cdot10^3$		3.0284				
$m_2\cdot10^3$			7.3857			
$m\cdot10^3$				10.1808	10.2956	9.6781
$c_1\cdot10^{-3}$		1.253[162]				
$c_2\cdot10^{-3}$			4.180[163]			
$c\cdot10^{-3}$				1.062	1.063	1.124

注：S_0、S、S_1 和 S_2 分别为体系 I(空测量池)、体系 II(装有待测试样的测量池)、体系 III[装有第一种标准物质(苯甲酸)的测量池]、体系 IV[装有第二种标准物质(二次去离子水)的测量池]由切断 Peltier 电流后开始记录曲线直至回到基线所包围的面积，其值均为 9 次实验结果的平均值，字；m_1、m_2 和 m 分别为苯甲酸、二次去离子水和待测试样质量，kg；c_1、c_2 和 c 分别为苯甲酸、二次去离子水和待测试样的比热容，$\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$；$\sigma_{S_0}$、$\sigma_{S_1}$、$\sigma_{S_1}$ 和 σ_S 分别为 S_0、S_1、S_2 和 S 的标准偏差，字，其值由公式 $\sigma=\sqrt{\dfrac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=S_0$、S_1、S_2 和 S，$n=9$。

表 15-5　计算推进剂 RHN-149、RHN-190、双铅-2、SQ 和炸药 TNT、B 炸药比热容用的实测原始数据

测量量	空池子	苯甲酸	α-Al_2O_3	RHN-149	RHN-190	双铅-2
S_0	4417					
σ_{S_0}	2.0×10^{-3}					
S_1		5371				
σ_{S_1}		2.1×10^{-3}				
S_2			5374			
σ_{S_2}			1.5×10^{-3}			
S				6893	6843	6812
σ_S				1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	8.0×10^{-3}
$m_1\cdot10^3$		8.1051				
$m_2\cdot10^3$			12.9471			
$m\cdot10^3$				17.1694	17.6411	18.3024
$c_1\cdot10^{-3}$		1.253[162]				
$c_2\cdot10^{-3}$			0.7745[168]			
$c\cdot10^{-3}$				1.523	1.453	1.383

注：S_0、S、S_1 和 S_2 分别为体系 I(空测量池)、体系 II(装有待测试样的测量池)、体系 III[装有第一种标准物质(苯甲酸)的测量池]、体系 IV[装有第二种标准物质(α-Al_2O_3)的测量池]由切断 Peltier 电流后开始记录曲线直至回到基线所包围的面积，其值均为 9 次实验结果的平均值，字；m_1、m_2 和 m 分别为苯甲酸、α-Al_2O_3 和待测试样质量，kg；c_1、c_2 和 c 分别为苯甲酸、α-Al_2O_3 和待测试样的比热容，$\mathrm{J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}}$；$\sigma_{S_0}$、$\sigma_{S_1}$、$\sigma_{S_2}$ 和 σ_S 分别为 S_0、S_1、S_2 和 S 的标准偏差，积分数，其值由公式 $\sigma=\sqrt{\dfrac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=S_0$、S_1、S_2 和 S，$n=9$。

将列在表 15-6 中的 9 种火炸药试样的 c、m、ρ、r_1、r_2，q 和 Q_s 值，仪器常数 k 值和热不平衡系数 D 值，分别代入式(15-21)，则得相应物质的导热系数值(表15-7)。

表 15-6　计算火炸药热导率用的实测原始数据

试样	$c\cdot10^{-3}$	$\rho\cdot10^{-3}$	$m\cdot10^{3}$	$r_1\cdot10^{3}$	$r_2\cdot10^{3}$	q	$\sigma_q\cdot10^{3}$	$Q_s\cdot10^{3}$	$\sigma_{Q_s}\cdot10^{6}$
双铅-2	1.382	1.6150	18.3028	1.00	7.45	1.6746	3.10	9.182	4.00
			18.2880	1.00	7.44	1.6757	3.80	9.181	5.00
RHN-149	1.523	1.5600	17.6411	1.00	7.45	1.8669	2.70	9.213	12.0
			17.6289	1.00	7.43	1.8661	2.30	9.207	9.00
RHN-190	1.453	1.5550	17.9003	1.00	7.44	1.8345	2.90	9.188	5.00
			17.8406	1.00	7.42	1.8662	2.40	9.339	2.00
SQ	1.435	1.5840	17.8255	1.00	7.43	1.7523	2.80	9.221	2.00
			17.8046	1.00	7.43	1.7518	3.50	9.245	1.00
有机玻璃**	1.517	1.1900	12.5610	1.10	7.44	1.5073	4.40	9.346	5.00
			12.5219	1.10	7.43	1.4928	3.00	9.286	4.00
TNT**	1.133	1.584	17.5466	1.07	7.45	1.4660	3.50	9.294	1.00
B 炸药**	1.084	1.6550	18.8042	1.04	7.46	1.3640	1.00	9.281	2.00
JO-9159**	1.062	1.8382	20.4861	1.07	7.44	1.0761	1.80	9.254	2.00
JO-9185**	1.063	1.8555	20.6075	1.09	7.40	1.0860	2.40	9.269	3.00
JH-9105**	1.124	1.7492	19.2914	1.04	7.42	1.4411	3.70	9.249	2.00

注：c 为试样的比热容，$J\cdot kg^{-1}\cdot K^{-1}$；$\rho$ 为试样的密度，$kg\cdot m^{-3}$；m 为试样的质量，kg；r_1、r_2 分别为圆筒体试样的内半径和外半径，m；q 为整个体系的不平衡热，J；σ_q 为不平衡热的标准偏差，J；Q_s 为稳态下通过圆筒体试样的热流量，$J\cdot s^{-1}$；σ_{Q_s} 为稳态下热流量的标准偏差，$J\cdot s^{-1}$；q 和 Q_s 均为 9 次实验结果的平均值；σ_q 和 σ_{Q_s} 的值由公式 $\sigma=\sqrt{\dfrac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=q$、Q_s，$n=9$；标有“**”的试样由两节圆筒体构成。

表 15-7　298K 时火炸药热导率的实测值（λ）与文献值（λ_l）的比较

试样	λ_l /(W·m^{-1}·K^{-1})		λ /(W·m^{-1}·K^{-1})	$\sigma_\lambda \cdot 10^4$ /(W·m^{-1}·K^{-1})
双铅-2	0.246[169]*		0.230	7.8
			0.229	9.1
		平均值	0.230	8.4
RHN-149			0.215	7.4
			0.214	6.4
		平均值	0.214	6.9
RHN-190			0.206	6.3
			0.205	5.5
		平均值	0.205	5.9
SQ			0.220	6.7
			0.221	7.7
		平均值	0.220	7.2
有机玻璃 ***	0.192[169]		0.193	8.8
			0.193	6.7
		平均值	0.193	7.8
TNT ***			0.203	8.0
B 炸药 ***			0.229	5.1
JO-9159 ***	0.373[170]**		0.375	14
JO-9185 ***	0.360[170]**		0.371	17
JH-9105 ***	0.231[170]**		0.234	10

* 303K 时的导热系数值；

** 293K 时的导热系数值；标有“ *** ”的试样由两节圆筒体构成，实测相对误差，$\frac{|\lambda-\lambda_l|}{\lambda_l}\times 100\% = 0.52\%$。

15.1.8　组合柱体对热导率值的影响

为了考察由两节圆筒体构成的组合药柱对热导率值的影响，选择两节有机玻璃圆筒体进行了热导率测定，结果列在表 15-6 和表 15-7 中。由表 15-7 数据可见，由两节有机玻璃圆筒体构成的试样的热导率实测值为 0.193W·m^{-1}·K^{-1}，与文献值相差在 0.60% 以内，说明试样由两节圆筒体构成所引起的测量误差仍在 1.5% 的相对误差范围内。

15.1.9　试样几何尺寸对热导率值的影响

为了考察几何尺寸对热导率值的影响，进行了不同内外径有机玻璃试样热导

率值的测定。结果列在表 15-8 中。由此可见，当试样的内半径为 1.00～1.25mm、外半径为 7.40～7.45mm 时，所测热导率值的相对误差和精密度分别优于 1.2% 和 0.60%。说明几何尺寸对热导率测量值有一定影响，但仍在 1.5% 的相对误差范围内。

15.1.10　试样同轴度对热导率值的影响

为了考察圆筒体试样中心小孔偏离轴线的程度(即同轴度)对热导率测量值的影响，对 6 个不同同轴度的有机玻璃试样进行了热导率值的测定，结果也列在表 15-8 中。由表 15-8 数据可知，当同轴度为 0.02mm 时，所测热导率值为 $0.192\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，相对误差为 0%；当同轴度为 0.12mm 时，所测热导率值为 $0.190\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，相对误差为 1.0%。由此可见，当有机玻璃试样的同轴度为 0.02～0.12mm 时，所测热导率值的相度误差和精密度分别优于 1.5% 和 0.60%。说明圆筒体材料的同轴度对热导率测量值有一定影响，但仍在 1.5% 的相对误差范围内。

表 15-8　几何尺寸和同轴度对有机玻璃 λ 值的影响

测量量	N_1	N_2	N_3	N_4	N_5	N_6
$c\cdot 10^{-3}$	1.517	1.517	1.517	1.517	1.517	1.517
$\rho\cdot 10^{-3}$	1.900	1.900	1.900	1.900	1.900	1.900
$m\cdot 10^{3}$	12.6720	13.3863	13.1560	13.2015	13.4658	12.0704
q	1.4498	1.5221	1.4985	1.5369	1.5298	1.4553
$Q_s\cdot 10^{3}$	9.200	9.192	9.284	9.195	9.185	9.270
$r_1\cdot 10^{3}$	1.25	1.00	1.25	1.02	1.1	1.25
$r_2\cdot 10^{3}$	7.40	7.41	7.44	7.45	7.45	7.44
$C_t\cdot 10^{3}$	0.02	0.02	0.04	0.12	0.05	0.04
λ	0.192	0.192	0.191	0.190	0.190	0.192
λ_l	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192	0.192
$\frac{\lvert\lambda-\lambda_l\rvert}{\lambda_l}$/%	0	0	0.52	1.0	1.0	0
$\frac{\sigma_{\lambda_{1-6}}}{\lambda_{1-6}}$/%	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51	0.51

注：$N_{1\sim6}$为有机玻璃试样编号；c 为试样的比热容，$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；$\rho$ 为试样的密度，$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$；$m$ 为试样的质量，kg；r_1、r_2 分别为圆筒体试样的内半径和外半径，m；q 为整个体系的不平衡热，J；Q_s 为稳态下通过圆筒体试样的热流量，$\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$；$q$ 和 Q_s 均为 9 次实验结果的平均值；σ_q 和 σ_{Q_s} 之值由公式 $\sigma=\sqrt{\frac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=q$、Q_s，$n=9$；C_t 为有机玻璃试样中心小孔的同轴度，m；λ 为导热系数的实验测值，$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$；$\lambda_l$ 为导热系数的文献值，$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

15.1.11 误差分析

为了考察本法测热导率的可靠程度，进行了测试方法总标准偏差和分误差对总误差贡献的分析。

1. 总标准偏差

由式(15-21)知函数关系

$$\lambda = f(r_1, r_2, q, Q_s, c, m, \rho, k, D) \tag{15-23}$$

由式(15-23)知 λ 的总标准偏差计算式

$$\sigma_\lambda = \left[\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}\right)^2\sigma_{r_1}^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}\right)^2\sigma_{r_2}^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial q}\right)^2\sigma_q^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}\right)^2\sigma_{Q_s}^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial c}\right)^2\sigma_c^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\right)^2\sigma_m^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}\right)^2\sigma_\rho^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial k}\right)^2\sigma_k^2 + \left(\frac{\partial\lambda}{\partial D}\right)^2\sigma_D^2\right]^{1/2} \tag{15-24}$$

式中，各误差传递系数计算式由式(15-21)导出

$$\frac{\partial\lambda}{\partial r_1} = \frac{\rho c}{\frac{q}{Q_s} - cmk - D} r_1 \ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) \tag{15-25}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2} = \frac{\rho c}{\frac{q}{Q_s} - cmk - D} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_2} \tag{15-26}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial q} = -\frac{\rho c}{\left(\frac{q}{Q_s} - cmk - D\right)^2 \cdot Q_s}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-27}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s} = \frac{\rho c \cdot q}{\left(\frac{q}{Q_s} - cmk - D\right)^2 \cdot Q_s^2}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-28}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial c} = \frac{\rho\left(\frac{q}{Q_s} - D\right)}{\left(\frac{q}{Q_s} - cmk - D\right)^2}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-29}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial m} = \frac{\rho c^2 k}{\left(\frac{q}{Q_s} - cmk - D\right)^2}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-30}$$

$$\frac{\partial\lambda}{\partial \rho} = \frac{c}{\frac{q}{Q_s} - cmk - D}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-31}$$

k 和 D 视作常数，故

$$\frac{\partial\lambda}{\partial k} = 0 \tag{15-32}$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial D} = 0 \tag{15-33}$$

将表 15-2 中的直接测量量 r_1、r_2、q、Q_s、ρ、m 值和间接测量量 c 值及常数 k 和 D 值代入式(15-25)～式(15-31),则得列在表 15-10 中的各误差传递系数值。

式(15-24)中的各标准偏差值按下述原则确定:

q 和 Q_s 两个量,通过列在表 15-2 中的重复测试数据算得。

单次测量量 m、ρ、r_1 和 r_2 由所用器具最小分度值的 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 倍估算,计算中,测量 m 值用的天平,测得 ρ 值用的密度计,测量 r_1、r_2 值用的游标卡尺,它们的最小分度值分别取 0.1mg、0.1mg 和 0.01mm。

σ_c 值由式(14-5)的函数关系

$$c = f(S, m, S_0, m_1, c_1, S_1, m_2, c_2, S_2) \tag{15-34}$$

和 c 值的总标准偏差计算式

$$\sigma_0 = \left[\left(\frac{\partial c}{\partial s}\right)^2 \sigma_s^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m}\right)^2 \sigma_m^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial S_0}\right)^2 \sigma_{S_0}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m_1}\right)^2 \sigma_{m_1}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c_1}\right)^2 \sigma_{c_1}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial S_1}\right)^2 \sigma_{S_1}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial m_2}\right)^2 \sigma_{m_2}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial c_2}\right)^2 \sigma_{c_2}^2 + \left(\frac{\partial c}{\partial S_2}\right)^2 \sigma_{S_2}^2 \right]^{1/2} \tag{15-35}$$

算得。式中,各误差传递系数计算式由式(14-5)导出

$$\frac{\partial c}{\partial S} = \frac{1}{2m}\left(\frac{m_1 c_1}{S_1 - S_0} + \frac{m_2 c_2}{S_2 - S_0} \right) \tag{15-36}$$

$$\frac{\partial c}{\partial m} = -\frac{S - S_0}{2m^2}\left(\frac{m_1 c_1}{S_1 - S_0} + \frac{m_2 c_2}{S_2 - S_0} \right) \tag{15-37}$$

$$\frac{\partial c}{\partial S_0} = \frac{m_1 c_1 (S - S_1)}{2m(S_1 - S_0)^2} + \frac{m_2 c_2 (S - S_2)}{2m(S_2 - S_0)^2} \tag{15-38}$$

$$\frac{\partial c}{\partial m_1} = \frac{c_1 (S - S_0)}{2m(S_1 - S_0)} \tag{15-39}$$

$$\frac{\partial c}{\partial c_1} = \frac{m_1 (S - S_0)}{2m(S_1 - S_0)} \tag{15-40}$$

$$\frac{\partial c}{\partial S_1} = -\frac{m_1 c_1 (S - S_0)}{2m(S_1 - S_0)^2} \tag{15-41}$$

$$\frac{\partial c}{\partial m_2} = \frac{c_2 (S - S_0)}{2m(S_2 - S_0)} \tag{15-42}$$

$$\frac{\partial c}{\partial c_2} = \frac{m_2 (S - S_0)}{2m(S_2 - S_0)} \tag{15-43}$$

$$\frac{\partial c}{\partial S_2} = -\frac{m_2 c_2 (S - S_0)}{2m(S_2 - S_0)^2} \tag{15-44}$$

将表 15-1 中空池子的 S_0 值,苯甲酸和二次去离子水的 S_1、S_2、m_1、m_2、c_1、c_2 值,各标准物质的 S、m 值代入式(15-36)～式(15-44)即得相应物质的误差传递系

数值。

式(15-35)中的各标准偏差值按确定 q、Q_s、m、ρ、r_1 和 r_2 值标准偏差时的原则确定,即重复测量量 S_0、S、S_1 和 S_2 通过列在表 15-1 中的重复测试数据算得。

单次测量量 m、m_1 和 m_2 由使用器具最小分度值的 $\frac{1}{\sqrt{3}}$ 倍估算。

c_1 和 c_2 的标准偏差取值为

$$\sigma_{c_1} = 1.77 \times 10^{-2}, \quad \sigma_{c_2} = 1.77 \times 10^{-2}$$

将上述误差传递系数和标准偏差值代入式(15-35),则得列在表 15-9 中的 σ_c 值。将误差传递系数 $\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial q}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial c}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial m}$、$\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}$值和标准偏差 σ_{r_1}、σ_{r_2}、σ_q、σ_{Q_s}、σ_c、σ_m、σ_ρ 值代入式(15-24),则得列在表 15-9 中各物质热导率的总标准偏差 σ_λ 值。由此可见,本法测定固体热导率的总标准偏差值小于 2.0%。

表 15-9 各测量量的标准偏差、误差传递系数和热导率的总标准偏差值

	石英玻璃	有机玻璃	聚四氟乙烯	高压聚乙烯
各测量量的标准偏差				
σ_{r_1}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_{r_2}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_q	2.76×10^{-3}	3.50×10^{-3}	2.90×10^{-3}	2.20×10^{-3}
σ_{Q_s}	5.00×10^{-6}	4.00×10^{-6}	2.00×10^{-6}	4.00×10^{-6}
σ_c	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}
σ_m	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
σ_ρ	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
各测量量的误差传递系数				
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}$	-2.21×10^{2}	-3.59×10	-4.17×10	-7.78×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}$	3.99×10^{2}	5.80×10	7.35×10	1.36×10^{2}
$\frac{\partial\lambda}{\partial q}$	-8.78	-1.87×10^{-1}	-2.22×10^{-1}	-1.06
$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}$	5.79×10^{2}	2.94×10	4.18×10	1.00×10^{2}
$\frac{\partial\lambda}{\partial c}$	6.36×10^{-3}	1.78×10^{-4}	3.42×10^{-4}	5.02×10^{-4}
$\frac{\partial\lambda}{\partial m}$	1.59×10^{2}	6.06	5.33	4.17×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}$	6.22×10^{-4}	1.61×10^{-4}	1.13×10^{-4}	4.76×10^{-4}
总标准偏差				
σ_λ	2.5×10^{-2}	7.7×10^{-4}	8.1×10^{-4}	2.5×10^{-3}
λ	1.37	0.192	0.251	0.461
$\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}$/%	1.8	0.40	0.32	0.54

注:λ 为导热系数实测值,$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$。

2. 分误差对总误差的贡献

为了考察影响热导率测试准确度的主要因素，对石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯和高压聚乙烯的直接测量量 r_1、r_2、q、Q_s、m、ρ，间接测量量 c 的分误差在总误差中的贡献进行了计算，结果列在表 15-10 中。

表 15-10　各分误差对总误差的贡献

各测量量分误差对总误差的贡献	石英玻璃	有机玻璃	聚四氟乙烯	高压聚乙烯
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}\frac{\sigma_{r_1}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	0.26	7.19	8.79	3.15
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}\frac{\sigma_{r_2}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	0.88	18.77	27.32	9.60
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial q}\frac{\sigma_q}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	97.50	71.74	62.83	84.75
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial Q_S}\frac{\sigma_{Q_s}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	1.38	2.30	1.06	2.50
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial c}\frac{\sigma_c}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	1.34×10^{-3}	1.07×10^{-3}	3.58×10^{-3}	7.91×10^{-4}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\frac{\sigma_m}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	1.40×10^{-5}	2.04×10^{-4}	1.44×10^{-5}	9.02×10^{-5}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}\frac{\sigma_\rho}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	2.14×10^{-16}	1.45×10^{-14}	6.45×10^{-15}	1.17×10^{-14}

由表 15-10 知，石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯和高压聚乙烯的不平衡热误差项在总误差中所占的比例分别为 97.50%、71.74%、62.83% 和 84.75%，说明不平衡热 q 是影响热导率 λ 准确度的主要因素。

15.1.12　结论

(1) 提出了在恒定径向热流条件下用 Peltier 效应和 Joule 效应测定圆柱材料热导率的方法和相应的计算式；

(2) 补偿法测定不平衡热和热流量的重复性分别优于 0.50% 和 0.08%；

(3) 298K 时 4 种标准物质(石英玻璃、有机玻璃、聚四氟乙烯和高压聚乙烯)热导率的计算值与文献报道值相差在 0.5% 以内；

(4) 补偿法测定固体材料热导率的总标准偏差在 2.0% 以内，准确度为 5.0%；

(5) 发现不平衡热是影响热导率数据准确度的主要因素；

(6) 随机加工条件下，组合柱体、柱体的几何尺寸和内孔的同轴度的变化引起

热导率值的误差在1.5%以内。

15.2 非补偿法

15.2.1 非补偿法热导率计算式的导出

1. 导出途径之一[157]

稳态一维径向导热微分方程

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(r\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)=0 \tag{15-45}$$

对式(15-45)积分两次,得其通解为

$$T=c_1\ln r+c_2 \tag{15-46}$$

式中,c_1 和 c_2 为积分常数,由边界条件

$$r=r_1\text{ 时},\quad T=T_1 \tag{15-47}$$

$$r=r_2\text{ 时},\quad T=T_2 \tag{15-48}$$

确定。将边界条件式(15-47)和式(15-48)分别代入式(15-46),得

$$c_1=\frac{T_2-T_1}{\ln(r_2/r_1)} \tag{15-49}$$

$$c_2=T_1-\ln r_1\frac{T_2-T_1}{\ln(r_2/r_1)} \tag{15-50}$$

由式(15-49)和式(15-50)代入式(15-46),得圆筒壁中的温度分布方程式

$$T=T_1+\frac{T_2-T_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)}\ln\left(\frac{r}{r_1}\right) \tag{15-51}$$

方程(15-51)两边对 r 微分,得

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}=\frac{1}{r}\frac{T_2-T_1}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{15-52}$$

稳态下,通过任意半径 r 的整个圆筒壁的热流量为常数,它可用如下Fourier定律的热流量表达式描述:

$$Q_s=-\lambda F\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}=-\lambda\cdot 2\pi rl\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \tag{15-53}$$

式中,$F=2\pi rl$,为图15-1中半径 r 的圆筒壁面积,m^2;Q_s 为通过圆筒壁的热流量,$\mathrm{J\cdot s^{-1}}$;λ 为被测圆筒体材料的热导率,$\mathrm{W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}$ 或 $\mathrm{J\cdot m^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$。

式(15-52)代入式(15-53),得通过整个圆筒壁的热流量计算式

$$Q_s=\frac{2\pi\lambda l(T_1-T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{15-54}$$

同理可得,通过如图 15-1 所示的从半径 r 到 r_2 的圆筒壁的热流量

$$Q = \frac{2\pi\lambda l(T - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r}\right)} \tag{15-55}$$

稳态下,$Q = Q_s$,即

$$Q_s = \frac{2\pi\lambda l(T - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r}\right)} \tag{15-56}$$

若实验上能满足条件:①在 $l \gg 2r_2$ 的圆筒体至上部和下部分别加上隔热层,使通过上下底的热流量减至忽略不计的程度;②若令置在半径为 r_1 孔中的已知阻值和电流值的 Joule 热源或恒功率源产生的热功率辐射给圆筒体,使稳态下达到热电堆内壁面的热流量 Q_s 被 Peltier 电流致冷补偿,满足量热单元输出的热电势为零,则在如图 15-1 所示的微元筒体内积聚的热量将由如下两部分组成:

第一部分热量 dq_1,由 $T > T_2$ 引起,其值为

$$dq_1 = (dV) \cdot \gamma \cdot (T - T_2) = 2\pi rl dr \cdot \gamma \cdot (T - T_2) \tag{15-57}$$

式中,γ为圆筒体材料的单位体积热容,$J \cdot K^{-1} \cdot m^{-3}$。

式(15-56)代入式(15-57),得

$$dq_1 = \frac{\gamma}{\lambda} Q_s r\ln\left(\frac{r_2}{r}\right) \cdot dr = \frac{Q_s}{h} r\ln\left(\frac{r_2}{r}\right) dr \tag{15-58}$$

此处

$$h = \frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\lambda}{c\rho} \tag{15-59}$$

式中,h 为圆筒体材料的导温系数(或称热扩散率),$m^2 \cdot s^{-1}$;c 为圆筒体材料的比热容,$J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$;$\rho$为圆筒体材料的密度,$kg \cdot m^{-3}$。

式(15-58)两边积分,得

$$\int_0^{q_1} dq_1 = \frac{Q_s}{h}\int_{r_1}^{r_2} r\ln\left(\frac{r_2}{r}\right) dr \tag{15-60}$$

由此得积聚在整个圆筒体内的第一部分不平衡热 q_1 的计算式

$$q_1 = \frac{Q_s}{h}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} - \frac{1}{2} r_1^2 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right] \tag{15-61}$$

第二部分热量 dq_2,由 T_2 高于切断 Joule 和 Peltier 电流后试样达到平衡时的温度 T_e 引起,其值为

$$dq_2 = 2\pi rl dr \cdot \gamma(T_2 - T_e) \tag{15-62}$$

因为稳态下积聚在圆筒体外表面到热电堆内套壁面的空间和部件内的不平衡热与通过圆筒壁的热流量 Q_s 成正比,所以温差($T_2 - T_e$)与热流量也成正比,即

$$T_2 - T_e = kQ_s \tag{15-63}$$

式中,k 为热量计常数,$K \cdot J^{-1} \cdot s$。

式(15-63)代入式(15-62),得

$$dq_2 = 2\pi r l dr \cdot \gamma \cdot kQ_s \tag{15-64}$$

式(15-64)两边积分,得

$$\int_0^{q_2} dq_2 = 2\pi l\gamma kQ_s \int_{r_1}^{r_2} r dr \tag{15-65}$$

由此得积聚在整个圆筒体内的第二部分不平衡热 q_2 的计算式

$$q_2 = \pi l\gamma kQ_s (r_2^2 - r_1^2) = V \cdot c\rho \cdot kQ_s = cmQ_s k \tag{15-66}$$

因此,积聚在整个圆筒体内的不平衡热 q_{12} 为

$$q_{12} = q_1 + q_2 = \frac{Q_s}{h}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} - \frac{1}{2} r_1^2 \ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)\right] + cmQ_s k \tag{15-67}$$

稳态下,积聚在整个圆筒体外表面到热电堆内套壁面所有空间及部件内的不平衡热 q_3 正比于通过圆筒壁的热流量 Q_s

$$q_3 = DQ_s \tag{15-68}$$

式中,D 为积聚 q_3 体系的热不平衡系数,s。

量热体系总不平衡热 q 由 q_{12} 和 q_3 两部分组成

$$q = q_{12} + q_3 = q_1 + q_2 + q_3 \tag{15-69}$$

由此知,量热体系总热不平衡系数 D'的表达式为

$$D' = \frac{q}{Q_s} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{Q_s} = \frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2h}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + cmk + D \tag{15-70}$$

联立式(15-9)和式(15-20),得圆筒体材料的热导率计算式

$$\lambda = \frac{c\rho}{\frac{q}{Q_s} - (cmk + D)}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-71}$$

式中,k 和 D 值由 4 种已知 λ 值的标准圆筒体材料按方程(15-22)确定

$$D + cmk = \frac{q}{Q_s} - \frac{c\rho}{\lambda}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-72}$$

这样,只要将微热量计测得的 Q_s、q 和 c 值,测高仪(或游标卡尺)测得的几何尺寸 r_1 和 r_2 值,密度法测得的 ρ值,常数 k 和 D 值,分别代入式(15-71),就可得质量为 m 的圆筒体材料的 λ 值。

2. 导出途径之二

假定样品是静止的、均匀的、各向同性的,且在一定条件下热导率为常数,则将能量守恒方程应用于柱坐标所定义的微分单元可得出样品柱通用热传导偏微分方程

$$\frac{\partial T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial T}{\partial \Phi^2} + \frac{\partial T}{\partial z^2} + \frac{q}{\lambda} = \frac{1}{a}\frac{\partial T}{\partial t} \tag{15-73}$$

式中，z、r、Φ为柱坐标参量；t 为时间；q 为单位体积的内热源；T 为样品柱中坐标为 z、r、Φ的点在时刻 t 的温度；α为热扩散率；λ为热导率。

当给样品柱中的加热器加上恒定电流，在达到热动态平衡时，样品柱中各点的温度分布不再随时间变化；在样品柱的内外壁之间无任何内热源（假定在测试温度下无化学反应发生或任何自热现象）；由于材料的均匀性，稳定状态时样品柱的任何一个垂直于轴的圆周方向上各点温度相等，无角向变化；加热器绕制均匀，样品柱的径向热阻远低于轴向热阻，径向热流远大于轴向热流，因此可认为样品柱沿轴向不存在温度梯度，于是有

$$\frac{\partial T}{\partial t}=0 \tag{15-74}$$

$$\frac{\partial T}{\partial \Phi}=0 \tag{15-75}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z}=0 \tag{15-76}$$

$$q=0 \tag{15-77}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2 T}{\mathrm{d}r^2}+\frac{1}{r}\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}=0 \tag{15-78}$$

对式(15-78)积分两次，得

$$T=c_1\ln r+c_2 \tag{15-79}$$

该式描述了样品柱温度与径向坐标的关系，其边界条件为

$$\text{在 } r=r_1 \text{ 处}, T=T_1 \quad (T_1 \text{ 为热动态平衡时柱内壁温度}) \tag{15-80}$$

$$\text{在 } r=r_2 \text{ 处}, T=T_2 \quad (T_2 \text{ 为热动态平衡时柱外壁温度}) \tag{15-81}$$

将边界条件式(15-80)和式(15-81)分别代入式(15-79)，得

$$c_1=\frac{T_2-T_1}{\ln(r_2/r_1)} \tag{15-82}$$

$$c_2=T_1-\ln r_1\frac{T_2-T_1}{\ln(r_2/r_1)} \tag{15-83}$$

从另一个角度出发也可得出式(15-84)，并进一步得到式(15-79)、式(15-82)、式(15-83)。由于样品柱只沿径向有温度梯度存在，因此样品柱的任何一个垂直于轴的截面的温度分布代表了整个样品柱的温度分布，从样品柱上取一单位厚度的切片(图 15-4)作为研究对象，并于其上沿径向取一厚度为 $\mathrm{d}r$ 的元体，它由 $T_{(r)}$ 及 $T_{(r+\mathrm{d}r)}$ 两条等温线围成。由于只有径向导热，在无其他任何形式能量导入元体的情况下，对元体应用 Fourier 定律及能量守恒定律，则有

$$\left(-2\pi r\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_r-\left(-2\pi r\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r+\mathrm{d}r}=0 \tag{15-84}$$

将 $\left(-2\pi r\lambda\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r+\mathrm{d}r}$ 展成 Taylor 级数

$$\left(-2\pi r\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r+\mathrm{d}r} = \left(-2\pi r\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r} + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(-2\pi r\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r}\mathrm{d}r + \cdots$$

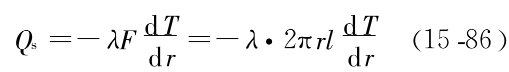
舍掉展开式中二次以上的高阶项并代入式(15-83),得

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r}\left(2\pi r\lambda \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r}\right)_{r} = 0 \tag{15-85}$$

如果 λ 不随 r 变化,则得与式(15-84)相同的结果。

图 15-4　样品柱微元示意图

根据 Fourier 定律,稳态时,样品柱径向的热流为 Q_s,正比于任意一个半径 r 处的样品柱面积及温度梯度



$$Q_s = -\lambda F \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} = -\lambda \cdot 2\pi r l \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}r} \tag{15-86}$$

式(15-87)代入式(15-88),得通过整个圆筒壁的热流量计算式

$$Q_s = \frac{2\pi\lambda l(T_1 - T_2)}{\ln\left(\frac{r_2}{r_1}\right)} \tag{15-87}$$

设切断加热电流(或加热电流与补偿电流)之后,样品柱最后达到的平衡温度为 T_e,T_e 与样品柱的外表平衡温度相差一个 ΔT,即 $T_2 - T_e = \Delta T$,$T_e = T_2 - \Delta T$,($\Delta T > 0$),则单位长度微元(图 15-3)所能放出的热量为

$$\mathrm{d}q_2 = [T_{(r)} - T_e]C\mathrm{d}m = [T_{(r)} - T_e]C(2\pi r\mathrm{d}r)\rho \tag{15-88}$$

若长为 l,则

$$\mathrm{d}q_{12} = [T_{(r)} - T_e]2\pi r l C\rho \mathrm{d}r \tag{15-89}$$

将式(15-46)、式(15-49)、式(15-50)及 $T_e = T_2 - \Delta T$ 代入式(15-89)并整理,则有

$$\mathrm{d}q_{12} = \frac{WC\rho}{\lambda} r\ln\frac{r_2}{r}\mathrm{d}r + (2\pi lC\rho\Delta T)r\mathrm{d}r \tag{15-90}$$

$$q_{12} = \int_{r_1}^{r_2}\left[\frac{Q_s C\rho}{\lambda} r\ln\frac{r_2}{r} + (2\pi lC\rho\Delta T)r\right]\mathrm{d}r$$

$$= \frac{Q_s C\rho}{\lambda}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\frac{r_1}{r_2}\right) + \pi lC\rho(r_2^2 - r_1^2)\Delta T \tag{15-91}$$

ΔT 是样品柱表面温度与最终达到的平衡温度的差值,由于样品柱周围的环境物质是确定的,因此 ΔT 与径向热流 Q_s 成正比,即 $\Delta T = kQ_s$。又因为 $\pi(r_2^2 - r_1^2)l\rho = m$,所以积聚在整个圆筒体内的不平衡热 q_{12} 为

$$q_{12} = \frac{Q_s C\rho}{\lambda}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\frac{r_1}{r_2}\right) + kCmQ_s \tag{15-92}$$

式中,k 为热量计常数,$\mathrm{K \cdot J^{-1} \cdot s}$。

在切断电流后,测得的热量除了 q_2 外还应包括样品柱以外的空间所含物质放出的热量 q_3。由于这些空间内的物质是确定的,所以 q_3 应与径向热流 Q_s 成正比,

即

$$q_3 = DQ_3 \tag{15-93}$$

式中，D 为积聚 q_3 体系的热不平衡系数，在切断电流后检测到的总热量 q 为

$$q = q_{12} + q_3 = \frac{Q_s C\rho}{\lambda}\left(\frac{r_2^2 - r_1^2}{4} + \frac{r_1^2}{2}\ln\frac{r_1}{r_2}\right) + kCmQ_s + DQ_s \tag{15-94}$$

由此知，量热体系总热不平衡系数 D'的表达式为

$$D' = \frac{q}{Q_s} = \frac{q_1 + q_2 + q_3}{Q_s} = \frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2h}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) + cmk + D \tag{15-95}$$

联立式(15-9)和式(15-20)，得圆筒体材料的热导率计算式

$$\lambda = \frac{c\rho}{\frac{q}{Q_s} - (cmk + D)}\left[\frac{r_2^2 - r_1^2}{4h} + \frac{r_1^2}{2}\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right)\right] \tag{15-96}$$

式(15-94)是在样品均匀、无各向异性、无化学反应发生、无轴向热传导、无周向热传导、无对流传热及轴向加热、径向热流恒定的条件下推导出来的，推导过程与补偿并无必然联系，既适合于补偿法，也适合于非补偿法。Calvet 的补偿法人为地把热电堆内界面处量热池套的壁面温度降为 T_e，并使整个样品的温度降低，从测定不平衡热的角度出发，测定样品的热导率。非补偿法从测定切断加热电流后样品放出的所有热量出发测定热导率，由于测定的热量较大，相对误差降低，而且操作简单、省时，消除了补偿过程可能带来的误差。非补偿法还可用于补偿与加热不能同时实现的微热量仪。因此，该方法比补偿法具有更大的适用性。

15.2.2　应用实例

将两个内装加热单元的待测圆筒体或由标准物质构成的圆筒体分别置于两个标准池内，其中一个标准池置于热量计主体的测量端，另一个标准池置于热量计主体的参考端。两池在预定温度下恒温 10h 左右，使量热体系达到稳定热平衡。然后，按图 15-5 所示方法确定 Q_s 和 q 值。

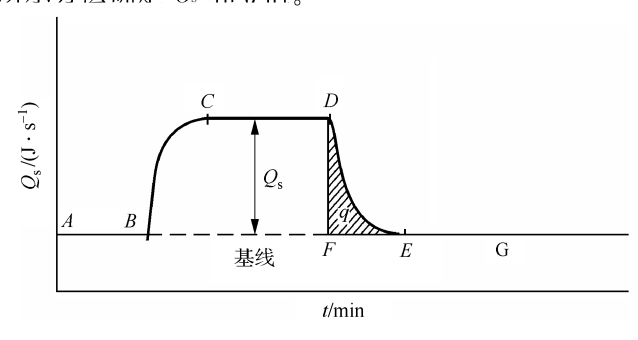


图 15-5　测量含能材料热导率的热谱示意图

图中，AG 为基线；于 B 点处，通 Joule 电流加热，至 CD 达新的动态平衡；在 D 点，切断 Joule 电流，至 E 点，回到基线；Q_s 为稳态下的热流量；q 为切断 Joule 电流后量热体系的总不平衡热。

将列在表 15-11 中的 Q_s、q、c、m、ρ、r_1 和 r_2 测试值和列在表 15-12 中的石英玻璃和聚四氟乙烯的热导率文献值代入式(15-22)，用最小二乘法算得仪器常数 k= 5.4343K · J^{-1} · s，热不平衡系数 D = 124.61s，相关系数 r = 0.9911。

表 15-11 计算 2 种标准物质和 5 种含能材料 λ 值用的实测原始数据

试样	$c\cdot10^{-3}$	$\rho\cdot10^{-3}$	$m\cdot10^{3}$	$r_1\cdot10^{3}$	$r_2\cdot10^{3}$	q	$\sigma_q\cdot10^{3}$	$\frac{\sigma_q}{q}$/%	$Q_s\cdot103$	$\sigma_{Q_s}\cdot10^{6}$	$\frac{\sigma_{Q_s}}{Q_s}$/%
石英玻璃	1.517	1.1900	12.6720	1.25	7.40	3.1281	6.2	0.20	9.075	4.0	0.04
			13.3863	1.00	7.41	3.1633	9.2	0.29	9.088	4.0	0.04
聚四氟乙烯	1.122	2.2124	24.6217	1.06	7.42	3.5909	10.0	0.03	9.055	3.0	0.03
			24.5471	1.07	7.40	3.6073	2.2	0.06	9.083	2.0	0.02
TNT	1.133	1.584	17.5466	1.07	7.45	3.1431	3.2	0.10	9.174	2.0	0.02
DB-2	1.382	1.6150	18.3028	1.00	7.45	3.4690	2.2	0.06	9.062	4.0	0.07
			18.2880	1.00	7.44	3.5044	4.4	0.13	9.074	2.0	0.02
SQ	1.435	1.5840	17.8255	1.00	7.43	3.5833	4.6	0.13	9.089	3.0	0.03
			17.8046	1.00	7.43	3.6082	4.9	0.14	9.173	5.0	0.05
RHN-149	1.523	1.5600	17.6411	1.00	7.45	3.7009	4.3	0.12	9.075	7.0	0.08
			17.6289	1.00	7.43	3.7353	4.7	0.13	9.099	3.0	0.03
RHN-190	1.453	1.555	17.9003	1.00	7.44	3.7028	4.8	0.13	9.073	2.0	0.02
			17.8406	1.00	7.42	3.7252	1.3	0.03	9.173	3.0	0.03

注：c 为试样的比热容，J · kg^{-1} · K^{-1}；ρ 为试样的密度，kg · m^{-3}；m 为试样的质量，kg；r_1、r_2 分别为圆筒体试样的内半径和外半径，m；q 为整个体系的不平衡热，J；σ_q 为不平衡热的标准偏差，J；Q_s 为稳态下通过圆筒体试样的热流量，J · s^{-1}；σ_{Q_s} 为稳态下热流量的标准偏差，J · s^{-1}；q 和 Q_s 均为 9 次实验结果的平均值；σ_q 和 σ_{Q_s} 的值由公式 $\sigma=\sqrt{\frac{\sum(x_1-\bar{x})^2}{n-1}}$ 确定，式中 $x=q$、Q_s，$n=9$。

表 15-12　在 298K 时 2 种标准物质和 5 种含能材料的热导率实测值(λ)与文献值(λ_l)的比较

试样	λ_l /(W · m^{-1} · K^{-1})		λ /(W · m^{-1} · K^{-1})	$\frac{\mid \lambda - \lambda_l \mid}{\lambda_l}$ /%
石英玻璃	0.192[156]		0.186	
			0.199	
		平均值	0.192	0
聚四氟乙烯	0.251[156]		0.252	
			0.248	
		平均值	0.250	0.40
TNT	0.203[171]		0.204	0.49
DB-2	0.230[171]		0.233	
			0.226	
		平均值	0.230	0
SQ	0.220[171]		0.218	
			0.220	
		平均值	0.219	0.45
RHN-149	0.214[171]		0.219	
			0.213	
		平均值	0.216	0.93
RHN-190	0.205[171]		0.200	
			0.201	
		平均值	0.201	1.9

将列在表 15-11 中的直接测量数据 Q_s、q、m、ρ、r_1、r_2，间接测量数据 c，常数 k 和 D 值代入式(15-21)得 7 种材料的 λ 值列在表 15-12 中。由表 15-12 可知，λ 值的实测值与文献报道值相差在 2.0% 以内。

为了考察非补偿法测热导率的可靠程度，进行了与补偿法相同的测试方法总标准偏差和分误差对总误差贡献的分析，结果如表 15-13 和表 15-14 所示。

表 15-13 各测量量的标准偏差、误差传递系数和热导率的总标准偏差值

	石英玻璃		聚四氟乙烯		TNT
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	
各测量量的标准偏差					
σ_{r_1}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_{r_2}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_q	6.2×10^{-3}	9.2×10^{-3}	10×10^{-3}	2.2×10^{-3}	3.2×10^{-3}
σ_{Q_s}	4.0×10^{-6}	4.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}
σ_c	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}
σ_m	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
σ_ρ	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
各测量量的误差传递系数					
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}$	-3.47×10	-3.20×10	-4.20×10	-4.18×10	-3.39×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}$	5.61×10	5.81×10	7.41×10	7.32×10	5.95×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial q}$	-1.77×10^{-1}	-1.94×10^{-1}	-2.29×10^{-1}	-2.23×10^{-1}	-2.02×10^{-1}
$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}$	6.11×10	6.74×10	9.07×10	8.84×10	6.92×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial c}$	2.33×10^{-4}	2.48×10^{-4}	5.02×10^{-4}	4.91×10^{-4}	3.56×10^{-4}
$\frac{\partial\lambda}{\partial m}$	1.33×10	1.39×10	1.26×10	1.23×10	1.14×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial\rho}$	1.56×10^{-4}	1.60×10^{-4}	1.14×10^{-4}	1.12×10^{-4}	1.27×10^{-4}
总标准偏差					
σ_λ	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-3}	2.4×10^{-3}	7.1×10^{-3}	7.7×10^{-3}
λ	0.186	0.199	0.252	0.248	0.204
$\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}$/%	0.65	0.90	0.95	0.29	0.38

续表

	DB-2		SQ	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
各测量量的标准偏差				
σ_{r_1}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_{r_2}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_q	2.2×10^{-3}	4.4×10^{-3}	4.6×10^{-3}	4.9×10^{-3}
σ_{Q_s}	6.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
σ_c	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}
σ_m	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
σ_ρ	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
各测量量的误差传递系数				
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}$	-3.71×10	-3.61×10	-3.49×10	-3.51×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}$	6.76×10	6.56×10	6.35×10	6.38×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial q}$	-2.13×10^{-1}	-2.01×10^{-1}	-1.84×10^{-1}	-1.84×10^{-1}
$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}$	8.16×10	7.74×10	7.25×10	7.25×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial c}$	3.61×10^{-4}	3.44×10^{-4}	3.14×10^{-4}	3.17×10^{-4}
$\frac{\partial\lambda}{\partial m}$	1.45×10	1.45×10	1.30×10	1.32×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial\rho}$	1.45×10^{-4}	1.44×10^{-4}	1.38×10^{-4}	1.39×10^{-4}
总标准偏差				
σ_λ	8.1×10^{-4}	10×10^{-4}	9.7×10^{-4}	11×10^{-4}
λ	0.233	0.226	0.218	0.220
$\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}$/%	0.35	0.44	0.44	0.50

续表

	RHN-149		RHN-190	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
各测量量的标准偏差				
σ_{r_1}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_{r_2}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}	5.77×10^{-6}
σ_q	4.3×10^{-3}	4.7×10^{-3}	4.8×10^{-3}	1.3×10^{-3}
σ_{Q_s}	7.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}
σ_c	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}	1.42×10^{-2}
σ_m	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
σ_ρ	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}	5.77×10^{-8}
各测量量的误差传递系数				
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}$	-3.48×10	-3.40×10	-3.19×10	-3.22×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}$	6.33×10	6.19×10	5.81×10	5.83×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial q}$	-1.76×10^{-1}	-1.67×10^{-1}	-1.55×10^{-1}	-1.56×10^{-1}
$\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}$	7.16×10	6.86×10	6.33×10	6.33×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial c}$	2.96×10^{-4}	2.86×10^{-4}	2.75×10^{-4}	2.77×10^{-4}
$\frac{\partial\lambda}{\partial m}$	1.32×10	1.26×10	1.11×10	1.13×10
$\frac{\partial\lambda}{\partial\rho}$	1.40×10^{-4}	1.37×10^{-4}	1.29×10^{-4}	1.29×10^{-4}
总标准偏差				
σ_λ	10×10^{-4}	9.1×10^{-4}	8.5×10^{-4}	4.7×10^{-4}
λ	0.219	0.213	0.200	0.201
$\frac{\sigma_\lambda}{\lambda}$/%	0.46	0.43	0.43	0.23

注：λ为导热系数实测值，$W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$。

表 15-14　各分误差对总误差的贡献

各测量量分误差对总误差的贡献	石英玻璃		聚四氟乙烯		TNT
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2	
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}\frac{\sigma_{r_1}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	2.78	1.05	1.02	11.5	6.45
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}\frac{\sigma_{r_2}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	2.27	3.47	3.17	35.4	19.9
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial q}\frac{\sigma_q}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	83.63	98.32	91.04	47.75	70.5
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}\frac{\sigma_{Q_s}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	4.15	2.24	1.29	6.20	3.23
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial c}\frac{\sigma_c}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	7.60×10^{-4}	3.83×10^{-4}	8.82×10^{-4}	9.64×10^{-3}	4.31×10^{-3}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\frac{\sigma_m}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	4.09×10^{-5}	1.99×10^{-5}	9.18×10^{-6}	9.99×10^{-5}	7.30×10^{-5}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}\frac{\sigma_\rho}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	5.63×10^{-15}	2.63×10^{-15}	7.51×10^{-16}	8.28×10^{-14}	9.06×10^{-15}

各测量量分误差对总误差的贡献	DB-2		SQ	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}\frac{\sigma_{r_1}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	6.97	4.34	4.31	3.39
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}\frac{\sigma_{r_2}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	23.2	14.3	14.3	11.2
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial q}\frac{\sigma_q}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	33.47	78.22	76.14	67.18
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}\frac{\sigma_{Q_s}}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	36.54	2.40	5.03	10.86
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial c}\frac{\sigma_c}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	4.01×10^{-3}	2.39×10^{-3}	1.08×10^{-3}	1.67×10^{-3}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\frac{\sigma_m}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	1.07×10^{-4}	7.00×10^{-5}	5.98×10^{-5}	4.79×10^{-5}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial \rho}\frac{\sigma_\rho}{\sigma_\lambda}\right)^2/\%$	1.07×10^{-14}	6.90×10^{-15}	6.74×10^{-15}	5.32×10^{-15}

续表

各测量量分误差对总误差的贡献	RHN-149		RHN-190	
	No. 1	No. 2	No. 1	No. 2
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_1}\frac{\sigma_{r_1}}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	4.03	4.67	4.73	15.36
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial r_2}\frac{\sigma_{r_2}}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	13.34	15.40	15.70	50.37
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial q}\frac{\sigma_q}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	57.27	74.40	77.34	18.31
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial Q_s}\frac{\sigma_{Q_s}}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	25.12	5.11	14.89	16.32
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial c}\frac{\sigma_c}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	1.77×10^{-3}	1.99×10^{-3}	2.11×10^{-3}	7.00×10^{-3}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial m}\frac{\sigma_m}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	5.80×10^{-5}	6.38×10^{-5}	5.68×10^{-5}	1.92×10^{-4}
$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial\rho}\frac{\sigma_\rho}{\sigma_\lambda}\right)^2$/%	6.53×10^{-15}	7.55×10^{-15}	7.67×10^{-15}	2.51×10^{-14}

由此可见，本法测定固体热导率的总标准偏差值小于1.0%。直接测量量 q、Q_s 和 r_2 是影响热导率 λ准确度的三个主要因素。

习　　题

15-1　什么是热传导、热导率?

15-2　通过给内盛双铅-3推进剂试样的稳定热平衡量热体系通Joule电流，记录热流-时间曲线，输出间隔10s的积分值，并于90s时通Peltier电流，使热流曲线回到基线，待走基线几十分钟后，积分清零，同时切断Joule电流和Peltier电流，记录热流曲线，积分打印，获得热测定数据。

(1)构筑 P-t 曲线示意图；

(2)试问稳态下通过试样的热流量是多少? 经Peltier电流致冷补偿，热流曲线回到基线所包围的热量和切断Joule电流和Peltier电流后体系积聚的热量各是多少?

15-3　根据标样(聚四氟乙烯、有机玻璃、石英、聚乙烯)和待测样品(JH-9105、JOB-9003、JO-9159、JO-9185、JB-9001、JOB-9006)几何尺寸 r_1、r_2，质量 m，密度 ρ，双重比较法测得的比热容 c，补偿法测得稳态下的热流量 Q，量热体系的总不平衡热 q，以及标样热导率 λ的文献数据

t/min:s	T/℃	P/mW	Q/mJ
0:0	24.9	0	0
…	…	…	…
0:50	24.9	9.075	90.76
1:00	24.9	9.075	90.76
1:10	24.8	9.075	90.76
1:20	24.8	9.075	90.76
1:30	24.9	9.075	90.76
1:40	24.8	9.067	907.5
1:50	24.8	9.0447	998.0
2:00	24.8	9.004	1088.0
…	…	…	…
46:20	24.9	0	4320.4
46:40	24.9	0	4320.4
46:50	24.9	0	4320.4
47:00	24.9	0	4320.4
积分清零,同时切断 Joule 电流和 Peltier 电流后积分打印值			
26:09	24.8	0.43×10^{-4}	1.6042
26:19	24.8	0.43×10^{-4}	1.6042
26:29	24.8	0.43×10^{-4}	1.6042

试样	$c\cdot10^{-3}$	$\rho\cdot10^{-3}$	$m\cdot10^{3}$	$r_1\cdot10^{3}$	$r_2\cdot10^{3}$	$q\cdot10^{3}$	Q
聚四氟乙烯	1.172	2.2124	24.5471	1.00	7.44	8.987	1.4974
有机玻璃	1.517	1.1851	13.0424	1.02	7.42	9.009	1.3847
石英	0.841	2.2027	24.6115	1.00	7.42	9.025	0.4621
聚乙烯	1.840	0.9707	10.7770	1.02	7.43	8.965	0.7407
JH-9105	1.123	1.7492	19.2914	1.02	7.42	8.973	1.2214
JOB-9003	1.053	1.8433	20.4623	1.03	7.43	9.019	0.8865
JO-9159	1.062	1.8382	20.4861	1.01	7.43	8.965	0.9450
JO-9185	1.063	1.8555	20.6075	1.00	7.44	9.017	0.9070
JB-9001	1.095	1.9144	21.5294	1.02	7.43	9.020	0.7353
JOB-9006	1.138	1.8571	20.7393	1.02	7.42	9.023	0.7359

计算标样和待测样的热导率 λ 和热扩散率 α。

15-4　根据 PBX 用尼龙 66 的物性数据:基体量 $M=15000$,密度 $\rho=1.14\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$,软化点

$T_m = 526.15\text{K}$ 和热力学数据:比热容 $C_p = 1.67\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,计算该物的热导率 λ 和热扩散率 h。

15-5　由 PBX 用高密度聚乙烯的物性数据:$M = 60000$,密度 $\rho = 1.8\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,软化点 $T_m = 403.15\text{K}$,$C_p = 0.941\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,确定该物的热物性参量 λ 和 h。

15-6　依据 PBX 用聚四氟乙烯的物性数据:$M = 2290000$,密度 $\rho = 2.14\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,软化点 $T_m = 600.15\text{K}$,$C_p = 1.12\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,求该物的 λ 和 h。

15-7　已知聚苯醚的物性数据:$M = 20000$,密度 $\rho = 1.06\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,软化点 $T_m = 448.15\text{K}$,$C_p = 1.40\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,求该物的热物性参量 λ 和 h。

15-8　试用 PBX 求聚偏氟乙烯的热导率 λ 和热扩散率 h 值。已知聚偏氟乙烯的物性数据:$M = 100000$,$\rho = 1.76\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,$T_m = 441.15\text{K}$,$C_p = 1.10\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$。

15-9　试由 PBX 用聚丙烯的物性数据:$M = 500000$,$\rho = 0.990\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,$T_m = 443.15\text{K}$,$C_p = 1.70\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,估算该物的 λ、h 值。

15-10　根据测得的聚苯乙烯的物性数据:$M = 100000$,$\rho = 1.05\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,$T_m = 513.15\text{K}$,$C_p = 1.30\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,计算该物的 λ、h 值。

15-11　依据聚对苯二甲酸乙二醇的物性数据:$M = 18000$,$\rho = 1.37\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$,$T_m = 531.15\text{K}$,$C_p = 1.05\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,确定该物的 λ、h 值。

第 16 章　DSC 法测固体材料的热导率

16.1　原理和方法[172]

若如图 16-1 所示两圆柱端面间有同一温差 $\Delta T = T_2 - T_1$，则由 Fourier 定律可知：流过 DSC 参考端试样的稳态热流表达式为

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1 = \lambda(T_2 - T_1)\frac{S_1}{l_1} \tag{16-1}$$

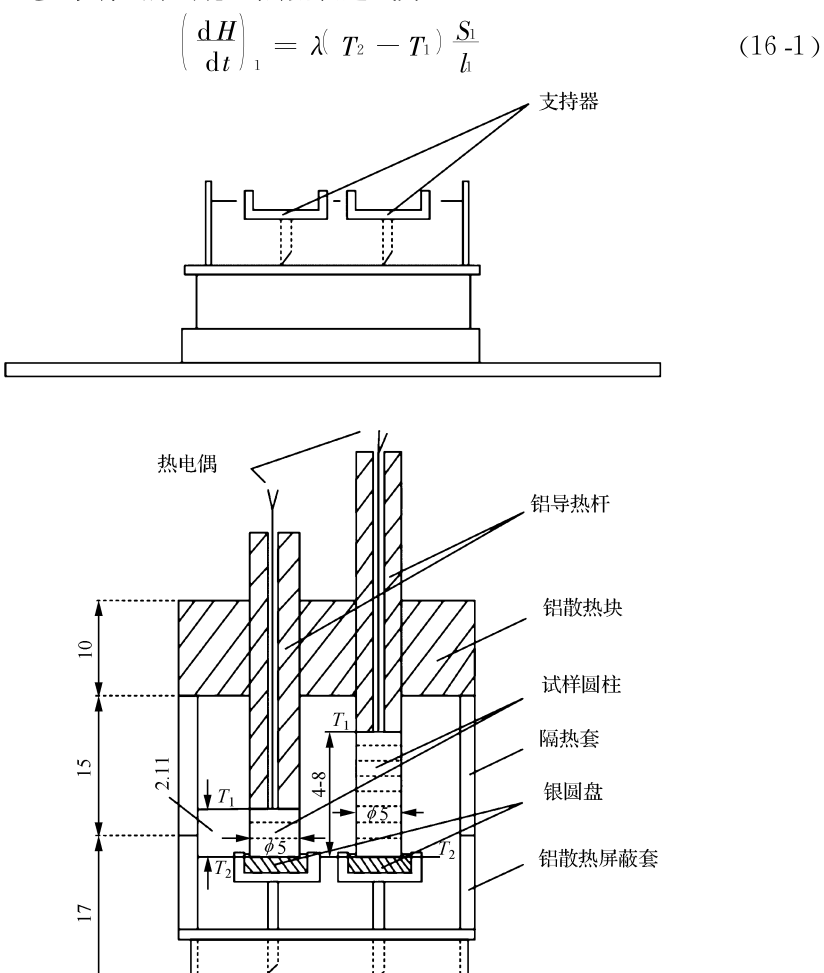


图 16-1　热导率测试装置

流过 DSC 测量端试样的稳态热流表达式

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2 = \lambda(T_2 - T_1)\frac{S_2}{l_2} \tag{16-2}$$

测量体系的稳态热流表达式

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2 - \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1 = \lambda(T_2 - T_1)\left(\frac{S_2}{l_2} - \frac{S_1}{l_1}\right) = \lambda\Delta T\left(\frac{S_2 l_1 - S_1 l_2}{l_2 l_1}\right)$$

$$= \lambda\Delta T\left[\frac{\pi(d_2^2 l_1 - d_1^2 l_2)}{4 l_2 l_1}\right] \tag{16-3}$$

式中，$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}$ 为热流，W；λ 为热导率，$\mathrm{W \cdot mm^{-1} \cdot K^{-1}}$；$T$ 为温度，K；l 为圆柱长度，mm；d 为圆柱直径，mm；$\Delta T = T_2 - T_1$，K；S 为圆柱截面积，$\mathrm{mm^2}$。

由 DSC 模式可知，维持该 ΔT 而流过参考端试样的热流表达式

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1 = AE_1 \tag{16-4}$$

流过测量端试样的热流表达式

$$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2 = AE_2 \tag{16-5}$$

测量体系的稳态热流表达式

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_2 - \left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_1 = A\Delta E \tag{16-6}$$

式中，A 为测量得到的热功率常数，$\mathrm{W \cdot mV^{-1}}$；E 为热电势，mV；$\Delta E = E_2 - E_1$，如图 16-2 所示。

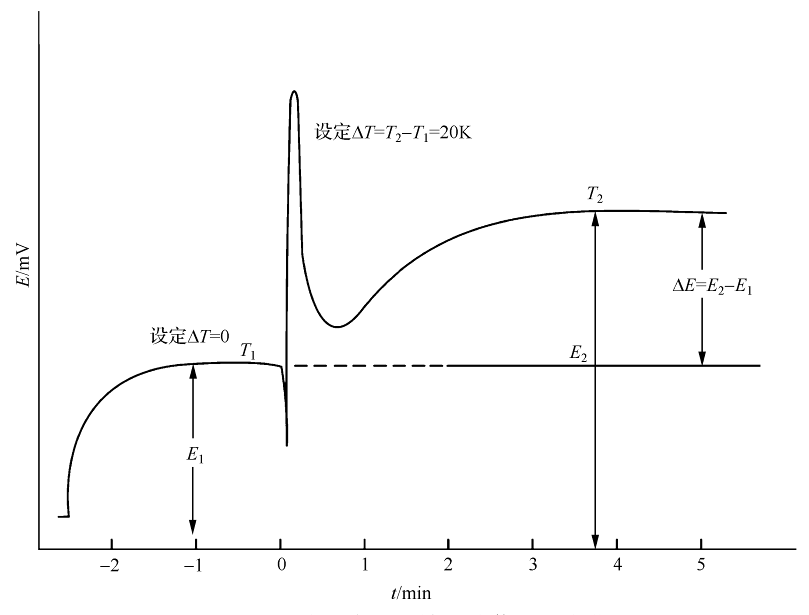


图 16-2　热平衡过程输出热信号的变化

联立式(16-3)和式(16-6),得圆柱体试样的热导率计算式

$$\lambda=\frac{4A\Delta El_1l_2}{\Delta T\pi(d_2^2l_1-d_1^2l_2)} \tag{16-7}$$

这样,只要将热流曲线测得的 A、ΔE、ΔT 值,光学测量仪或游标卡尺测得的试样的几何尺寸:圆柱体长度 l_1 和 l_2,直径 d_1 和 d_2 值,代入式(16-7),就可得试样的 λ 值。

也可先做已知 λ 值的标样实验,由

$$A=\frac{\lambda\Delta T\pi(d_2^2l_1-d_1^2l_2)}{4\Delta El_1l_2} \tag{16-8}$$

求 A 值,再在同一实验条件(同一 ΔT)下,测待测样,将标样试验确定的 A 值,待测样的几何尺寸 l_1、l_2、d_1、d_2 及测定值 ΔE 代入式(16-7)求 λ 值。

16.2　标样及热导率的推荐值

为了从方程(16-8)求 A,建议用表 16-1 中列出的 5 种热导率标样在 25℃时的 λ 值。

表 16-1　25℃时 5 种热导率标样的 λ 值

材料	$\lambda/(W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1})$
石英玻璃	1.37
有机玻璃	0.193
聚四氟乙烯	0.251
高压聚乙烯	0.461
平板玻璃	0.732

习　　题

16-1　依据 11 种炸药的分子量 M($g\cdot mol^{-1}$)、比热容 C_p($J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$)、密度 ρ($g\cdot cm^{-3}$)、熔点 T_m(K)和导热率 λ($J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$)数据:

(1) 构建估算 λ 值的 $\lambda=\frac{aC_p^b\rho^c}{T_m^dM^e}$ 方程;

(2) 计算各炸药 λ 的预估值与实测值的相对误差。

炸药	M	C_p	ρ	T_m	λ(Exp)	$\lambda(P)$	$(\lambda(P)-\lambda(\text{Exp}))/\lambda(\text{Exp})\times100\%$
HMX	296.16	1.04	1.79	551	0.003172		
RDX	222.12	1.13	1.26	478	0.00209		
	222.12	1.13	1.53	478	0.00292		
TNT	227.13	1.13	1.57	356	0.00213		
	227.13	1.17	1.65	356	0.00234		
PETN	316.14	1.09	1.68	414	0.00251		
BTF	252.10	1.00	1.81	472	0.002092		
HNS	450.16	1.00	1.74	590	0.002		
Tetryl	287.15	1.05	1.67	403	0.001874		
NQ	104.07	1.20	1.71	517	0.00442		
TATB	258.17	1.10	1.94	603	0.00481		
DATB	243.14	1.10	1.82	559	0.00259		
2,4-DNT	182.14	1.15	1.32	344	0.00263		

16-2 已知 λ(RDX)=0.00292J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},λ(TNT)=0.00213J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},试求混合物:60/40-RDX/TNT、50/50-RDX/TNT 和 40/60-RDX/TNT 的 λ值。

16-3 试由 λ(NTO,$C_2H_2N_4O_3$)=0.00514J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},λ(ENTO,$C_6H_{12}N_{10}O_6$)=0.00267J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},λ(CuNTO,$C_4H_2N_8O_6$·Cu·4H_2O)=0.00318J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}和 λ(PbNTO,$C_4H_2N_8O_6$·Pb)=0.00261J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}的数据,估算 25/25/25/25-NTO/ENTO/CuNTO/PbNTO 混合物的导热率 $\lambda_{混合物}$。

16-4 根据材料密度和 25℃时由微量热法测得的比热容 c、热导率 λ的数据:

材料	$c_p/(10^{-3}$J·kg^{-1}·k^{-1})	$\rho/(10^{-3}$kg·m^{-3})	λ/(W·m^{-1}·K^{-1})	$h/(10^7$m^2·s^{-1})	$c/(10^{-3}$J·m^{-2}·K^{-1}·s$^{-1/2}$)
石英玻璃	0.8409	2.20	1.37		
有机玻璃	1.517	1.19	0.193		
聚四氟乙烯	1.122	2.21	0.251		
高压聚乙烯	1.834	0.971	0.461		
95/4.3/0.7-HMX/黏结剂-1/钝感剂	1.062	1.84	0.375		
95/4/1-HMX/黏结剂-2/钝感剂	1.063	1.86	0.371		
95.59/3.92/0.49-RDX/黏结剂/钝感剂	1.124	1.75	0.234		
TNT	1.133	1.58	0.203		
B 炸药	1.084	1.66	0.229		
双铅-2 推进剂	1.382	1.2	0.230		
52/25/8/15-NC/NG/TA/黏结剂-1	1.523	1.56	0.214		
52/26/7/15-NC/NG/TA/黏结剂-2	1.453	1.56	0.205		
59/29/7/5-NC/NG/DEP/黏结剂	1.435	1.58	0.220		

计算各材料的热扩散率 h 和蓄热系数 c，并填入表中相应空白处。

16-5　试由 50/50-钨/重铬酸钾烟火剂试样的尺寸数据：$l_1=2.11\text{mm}$，$d_1=5\text{mm}$，$l_2=4.29\text{mm}$，$d_2=5\text{mm}$，DSC 法测得的温差和热流数据：$\Delta T=21.2\text{K}$，$\dfrac{dH}{dt}=-1.55\times10^{-2}\text{W}$，计算试样的热导率。

16-6　试由 50/50-钨/重铬酸钾烟火剂试样的尺寸数据：$l_1=4.29\text{mm}$，$d_1=5\text{mm}$，$l_2=2.11\text{mm}$，$d_2=5\text{mm}$，DSC 法测得的温差和热流数据：$\Delta T=21.2\text{K}$，$\dfrac{dH}{dt}=-1.58\times10^{-2}\text{W}$，计算试样的热导率。

16-7　简述稳态平板(或圆盘)法测材料热导率的原理。

16-8　根据 0.8℃时平板石英厚度 l 与横截面积 A 之比：$l/A=0.0944\text{cm}^{-1}$，单位时间流过试样的热流量 $\dot{Q}=950.3\text{mJ}\cdot\text{s}^{-1}$，试样两边界的温差 $\Delta T=0.746\text{K}$，计算平板石英的热导率。

16-9　已知 23℃时圆盘玻璃的厚度 $l=4.90\text{mm}$，直径 $d=60\text{mm}$，稳态时，实际有效传热面积的圆盘直径 $d=45\text{mm}$，热界面温度 $T_1=57.5549$℃，冷界面温度 $T_2=40.1895$℃，单位时间通过试样的热流量 $\dot{Q}=4.030\text{J}\cdot\text{s}^{-1}$，试问该温度下圆盘玻璃的热导率是多少？

16-10　简述探针法测固体材料热导率的原理。

16-11　简述瞬态热丝法测材料热导率的原理。

第 17 章　瞬时热流法测液体的热导率

17.1　原理和方法[173～175]

实验装置如图 17-1 所示。用一支玻璃包封的裸状热敏电阻作加热元件，浸于待测液体中，当给 R_T 通电加热时，由于不同液体的热导率不同，引起热敏电阻温度 T 随时间 t 的变化曲线(图 17-2)和 $\frac{dT}{dt}$ 或 $\frac{\Delta T}{\Delta t}=\frac{T_b-T_a}{t_2-t_1}$ 值不同。若通入恒定电流瞬间，液体来不及对流和扩散，则纯属热传导，热敏电阻温度随时间的变化率 $\frac{dT}{dt}\propto\frac{1}{\lambda}$，如 Fourier 定律所示

$$\frac{dT}{dt}=-\frac{dQ}{\lambda A}dx\propto\frac{1}{\lambda} \tag{17-1}$$

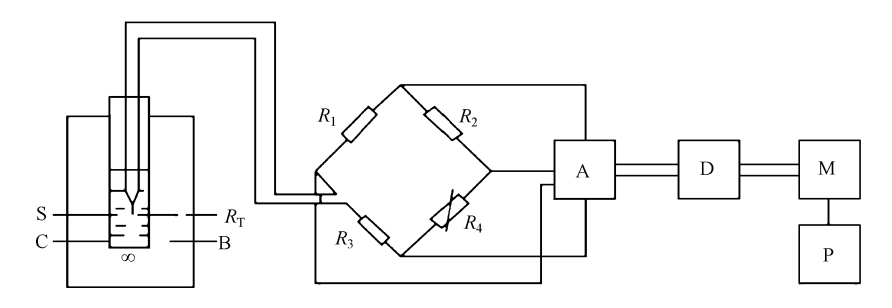


图 17-1　实验装置

C. 导热池；S. 样品；R_T. 热敏电阻；B. 恒温水槽；R_1、R_2、R_3. 标准电阻；R_4. 可变电阻；A. 直流放大器；D. 数据采集系统；M. 计算机；P. 打印机

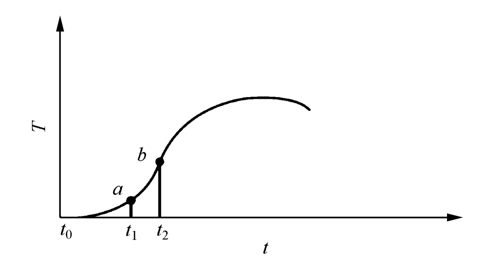


图 17-2　通电后热敏电阻的温度与时间的关系

为了从式(17-1)得 λ，须知 T-t 关系，但本实验中不能直接测定 T-t 曲线，从中得 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$，而只能得 $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ 值。这样，求 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$ 的问题转变为寻找 $\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$ 与 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$ 的关系问题。为此，考虑热敏电阻 R_T 与温度 T 的关系式

$$R_\mathrm{T} = R_0 \exp(B/T) \tag{17-2}$$

式(17-2)的微分式

$$R'_\mathrm{T} = R_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right)\left(-\frac{B}{T^2}\right) = R_\mathrm{T}\left(-\frac{B}{T^2}\right) = \alpha R_\mathrm{T} \tag{17-3}$$

图 17-1 中桥路(等效电路见图 17-3)输出电压 V 的表达式

$$V = \frac{E}{R_1 + R_3 + R_\mathrm{T}} R_1 - \frac{E}{R_2 + R_4} R_2 \tag{17-4}$$

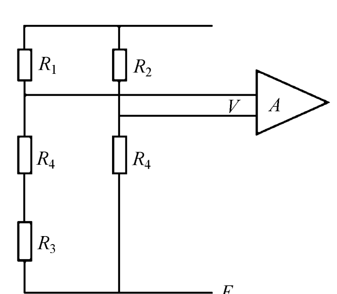


图 17-3　等效电路

式中，R_0 和 B 为常数；$\alpha = -\frac{B}{T^2}$ 称为热敏电阻的温度系数；E、R_1、R_2、R_3、R_4 有通常的含义。

由式(17-2)代入式(17-4)，两边求导，得

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}V &= \frac{ER_1}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2}\left(-\frac{\mathrm{d}R_\mathrm{T}}{\mathrm{d}T}\right)\mathrm{d}T \\
&= \frac{ER_1}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2}\left[-R_0 \exp\left(\frac{B}{T}\right)\left(-\frac{B}{T^2}\right)\right]\mathrm{d}T \\
&= \frac{ER_1 R_0 B \exp\left(\frac{B}{T}\right)}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^2}\mathrm{d}T \\
&= \frac{ER_1 BR_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^2}\mathrm{d}T
\end{aligned} \tag{17-5}$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T} = \frac{ER_1 BR_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^2} \tag{17-6}$$

由式(17-6)两边对 T 求导，得

$$\begin{aligned}
\frac{\mathrm{d}^2 V}{\mathrm{d}T^2} &= \frac{ER_1 BR'_\mathrm{T}(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^4 - [2(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})R'_\mathrm{T} T^2 + 2T(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2]ER_1 BR_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^4 T^4} \\
&= EBR_1\left[\frac{R'_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^2} - \frac{2R'_\mathrm{T} R_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^3 T^2} - \frac{2R_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^3}\right] \\
&= EBR_1\left[(-2)\frac{1}{T^3}\frac{R_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2} + \frac{1}{T^2}\frac{R'_\mathrm{T}(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 - 2R'_\mathrm{T} R_\mathrm{T}(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^4}\right] \\
&= EBR_1\left[(-2)\frac{1}{T^3}\frac{R_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2} + \frac{1}{T^2}\frac{R_\mathrm{T}\left(-\frac{B}{T^2}\right)(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 - 2R_\mathrm{T}^2\left(-\frac{B}{T^2}\right)(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^4}\right] \\
&= \frac{EBR_1 R_\mathrm{T}}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T^3}\left[-2 + \frac{(-B)(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 - 2RT(-B)(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})}{(R_1 + R_3 + R_\mathrm{T})^2 T}\right]
\end{aligned}$$

$$=\frac{EBR_1R_T}{(R_1+R_3+R_T)^2T^3}\left[-2+\frac{2BR_T}{(R_1+R_3+R_T)T}-\frac{B}{T}\right] \tag{17-7}$$

$\frac{d^2V}{dT^2}=0$ 时,得

$$\left[\frac{2R_TB}{(R_1+R_3+R_T)T}-\frac{B}{T}-2\right]=0 \tag{17-8}$$

$$\frac{R_TB}{R_1+R_3+R_T}=\frac{B}{2}+T \tag{17-9}$$

式(17-9)两边对 T 求导,得

$$\frac{BR'_T(R_1+R_3+R_T)-R'_TR_TB}{(R_1+R_3+R_T)^2}=1 \tag{17-10}$$

$$BR_T\left(-\frac{B}{T^2}\right)(R_1+R_3+R_T)-R_T\left(-\frac{B}{T^2}\right)R_TB=(R_1+R_3+R_T)^2 \tag{17-11}$$

$$\frac{-B^2R_T}{T^2}(R_1+R_3+R_T-R_T)=(R_1+R_3+R_T)^2 \tag{17-12}$$

式(17-11)两边乘 ER_1,得

$$\frac{-BR_TER_1}{(R_1+R_3+R_T)^2T^2}=\frac{ER_1}{B(R_1+R_3)} \tag{17-13}$$

考虑式(17-6)和式(17-3),由式(17-13)得

$$\frac{dV}{dT}=\frac{ER_1}{-B(R_1+R_3)}=\frac{ER_1R_T}{(R_1+R_3)T^2R'_T} \tag{17-14}$$

$$dV=\frac{ER_1R_T}{(R_1+R_3)T^2R'_T}dT \tag{17-15}$$

于是,由式(17-6)和式(17-14)可知:只要 R_T 选择得当,T 在±1℃内变化,就可视式(17-6)和式(17-14)右端项为常数$\left(图 17\text{-}4 中 T_aT_b 区间的 \frac{dV}{dt} 值近似为常数\right)$,式(17-16)、式(17-17)和式(17-18)成立:

$$dV\infty dT \tag{17-16}$$

$$\frac{dV}{dt}\infty\frac{dT}{dt} \tag{17-17}$$

$$\frac{dV}{dt}=\frac{dV}{dT}\frac{dT}{dt}=k\frac{dT}{dt} \tag{17-18}$$

式中,k 为常数。

方程(17-18)表示了 $\frac{dV}{dt}$ 代替 $\frac{dT}{dt}$ 的转化,描述了 $\frac{dV}{dt}$ 和 $\frac{dT}{dt}$ 的关系。

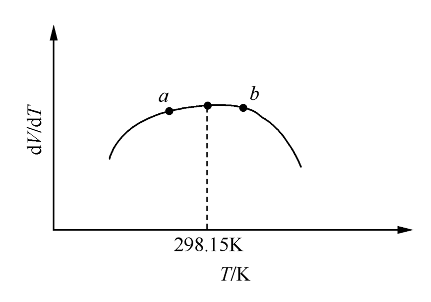


图 17-4　$\frac{dV}{dT}$和 T 的关系

一旦将几种标样在 25℃时所得的 $\frac{dV}{dt}$ 值代入 $\frac{dV}{dt}$-λ 关系式(17-19)

$$\lambda(\mathrm{mW}\cdot(\mathrm{m}\cdot\mathrm{K})^{-1}) = a + b\left(\frac{dV}{dt}\right) + c\left(\frac{dV}{dt}\right)^2 \tag{17-19}$$

解得方程关联系数 a、b、c，即可反过来由 a、b、c 和待测样的 $\frac{dV}{dt}$ 值预估待测样的 λ 值。

17.2　标样及热导率的推荐值

为求方程(17-13)中的关联系数 a、b、c，建议用表 17-1 中列出的 6 种液体热导率的标样及 25℃时的 λ 值。

表 17-1　25℃时 6 种液体标样的 λ 值

标样	$\lambda/(10^4 \mathrm{J}\cdot\mathrm{cm}^{-1}\cdot\mathrm{s}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1})$
甲醇	19.72
乙醇	16.42
四氯化碳	10.24
甲苯	13.16
正庚烷	12.75
苯	14.30

习　　题

17-1　根据比较瞬时法给桥路通恒定电流 i=1mA 时测得表中 6 个已知热导率值的标准物质的 dV/dt 值：

标准物质	25℃		
	$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ /(mV·s^{-1})	λ_{lit} /(mW·m^{-1}·K^{-1})	λ_{exp} /(mW·m^{-1}·K^{-1})
甲醇	29.504	197.2	
乙醇	34.528	164.2	
苯	17.928	142.1	
甲苯	39.445	131.6	
正庚烷	40.280	127.5	
四氯化碳	43.800	102.5	

(1) 构筑描述 λ_{lit} -$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$关系的一元一次工作方程；

(2) 计算标准样品的 λ_{exp}。

17-2　根据比较瞬时法给桥路通入恒定电流 $i=1$mA 时测得表中 7 个试样在 25℃时的 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$值：

试样	纯度	$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ /(mV·s^{-1})	λ_{exp} /(mW·m^{-1}·K^{-1})
甲醇	99.5	29.504	
乙醇	99.7	34.528	
正丙醇	98.0	35.458	
正丁醇	98.0	35.545	
正戊醇	99.0	35.616	
正己烯醇	98.0	35.652	
正庚醇	97.0		
正辛醇	97.0	35.122	
正壬醇	97.0	35.092	
正癸醇	97.0	34.622	

用 17-4 题构建的工作方程，计算试样的 λ_{exp} 值。

17-3　试用 25℃下，标样不同浓度 NaCl 溶液、H_2SO_4 溶液的 $\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$数据和标样的 λ_{lit} 值：

样品	$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t$ /(mV·s^{-1})	λ_{lit} /(mW·m^{-1}·K^{-1})	λ_{exp} /(mW·m^{-1}·K^{-1})
标样			
水	14.580	608.5	
20% 乙醇	16.952	475.7	
10% NaCl	14.865	597.0	
25% H_2SO_4	15.841	539.0	
待测样			
4.0% NaCl 水溶液	14.879		
6.0% NaCl 水溶液	14.905		
8.0% NaCl 水溶液	14.924		
10.0% NaCl 水溶液	14.995		
12.0% NaCl 水溶液	14.973		
5.0% H_2SO_4	14.879		
10.0% H_2SO_4	15.018		
15.0% H_2SO_4	15.200		
20.0% H_2SO_4	15.514		
25.0% H_2SO_4	15.741		

(1) 构建 λ_{lit} -dV/dt 关系的一元一次工作方程；

(2) 计算标样和待测样的 λ_{exp} 值；

(3) 描述“λ_{exp} -溶液浓度 c”关系的表达式。

17-4　根据 20℃下瞬时法测得 5 个已知热导率标准样和 5 个待测样(不同浓度丙酮-三氯甲烷二元混合体系)的 dV/dt 数据：

样品	dV/dt/(mV · s^{-1})	λ_{lit}/(mW · m^{-1} · K^{-1})	λ_{exp}/(mW · m^{-1} · K^{-1})
1 标样			
丙酮	34.630	161.5	
甲苯	37.771	134.8	
正己烷	39.561	121.7	
三氯甲烷	40.051	116.4	
四氯化碳	41.871	103.5	
2 待测样(丙酮-三氯甲烷二元混合体系)			
试样 $x_{丙}$=0.200	39.600		
$x_{丙}$=0.400	38.919		
$x_{丙}$=0.500	38.434		
$x_{丙}$=0.600	37.896		
$x_{丙}$=0.800	36.428		

(1) 构筑描述标样 λ_{lit} -dV/dt 关系的一元一次工作方程；

(2) 计算标准样和待测样的 λ_{exp} 值。

17-5　根据 40℃下 5 个标样和 5 个不同浓度丙酮-三氯甲烷二元混合体系瞬时法的 dV/dt 数据：

样品	dV/dt/(mV · s^{-1})	λ_{lit}/(mW · m^{-1} · K^{-1})	λ_{exp}/(mW · m^{-1} · K^{-1})
1 标样			
丙酮	25.265	153.12	
甲苯	28.390	128.96	
正己烷	30.034	115.09	
三氯甲烷	30.903	109.80	
四氯化碳	32.327	98.64	
2 待测样(丙酮-三氯甲烷二元混合体系)			
试样 $x_{丙}$=0.200	30.369		
$x_{丙}$=0.400	29.461		
$x_{丙}$=0.500	29.058		
$x_{丙}$=0.600	28.941		
$x_{丙}$=0.800	27.043		

(1) 构筑描述标样 λ_{lit}-dV/dt 关系的一元一次工作方程；

(2) 计算标样和待测样的 λ_{exp} 值。

17-6　若 17-1～17-5 题的 λ_{lit} 和 λ_{exp} 的值准确、可信，试问瞬时热流法测液体热导率的准确度是多少？

17-7　与瞬时热丝法相比，瞬时热流法测液体热导率有什么特点？

第 18 章　热分析动力学方程

18.1　含初始温度（T_0）的动力学方程[176]

18.1.1　导出途径之一

若某一 β 体系下的 EMs 热分解反应深度（α）是温度（T）和反应时间（t）的函数，而 T 又是 t 的函数，即

$$\alpha = f[T(t), t] \tag{18-1}$$

则由链式法则可得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \tag{18-2}$$

方程(18-2)两边乘 $\mathrm{d}t$，得

$$\mathrm{d}\alpha = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T \mathrm{d}t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t \mathrm{d}T \tag{18-3}$$

方程(18-3)两边除以 $f(\alpha)$，得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial t}\right)_T \frac{\mathrm{d}t}{f(\alpha)} + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t \frac{\mathrm{d}T}{f(\alpha)} \tag{18-4}$$

式中，$f(\alpha)$ 为微分形式的动力学模式函数。

等温下，$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_t = \text{constant}$，$\mathrm{d}T/\mathrm{d}t = 0$，所以方程(19-2)最后一项等于 0。因此，由微分方程

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) f(\alpha) \tag{18-5}$$

和图 18-1 中描述 k-T 关系的通式

$$k(T) = A_0 T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right) \tag{18-6}$$

可得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t} = k(T) f(\alpha) = A_0 T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right) f(\alpha) \tag{18-7}$$

将方程(18-7)分离变量，然后两边分别对 α 和 t 积分，并引入记号 $G(\alpha)$，则有

$$\int_0^\alpha \frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)} \equiv G(\alpha) = \int_0^t A_0 T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\mathrm{d}t$$
$$= A_0 T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\int_0^t \mathrm{d}t$$
$$= tA_0 T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right] = k(T)t \tag{18-8}$$

式中，$G(\alpha)$ 为积分形式的动力学函数；a 为常数；b 和 d 为系数；c 为常数。

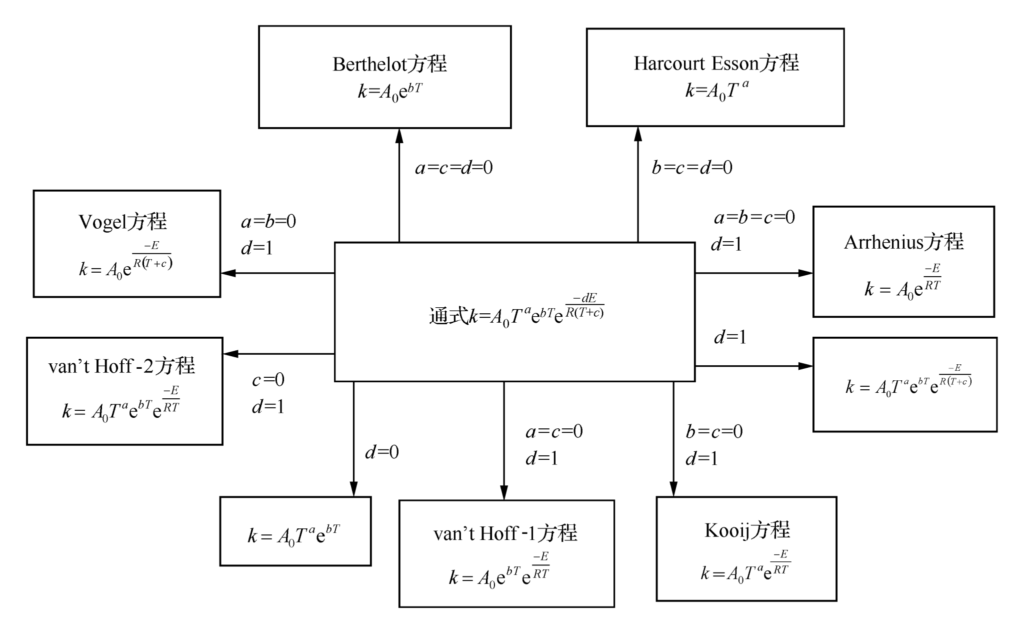


图 18-1　反应速率常数(k)的通式及其派生式[177]

将方程(18-6)对 T 求导，得

$$k'(T) = A_0 aT^{a-1} T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right)$$
$$+ A_0 T^a \exp\left[bT - \frac{\mathrm{d}E}{R(T+c)}\right]\cdot\left[b + \frac{dE}{R(T+c)^2}\right] \tag{18-9}$$

设 $h(\alpha)$ 是 $G(\alpha)$ 的反函数，则有

$$\alpha = h[k(T)\cdot t] \tag{18-10}$$

将方程(18-10)对 T 求导

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t = h'[k(T)\cdot t]\cdot t\cdot k'(T) \tag{18-11}$$

对于连续单调函数，原函数与反函数导数［$G'(\alpha)$ 和 $h'(\alpha)$］有如下关系：

$$G'(\alpha)=\frac{1}{h'(\alpha)} \tag{18-12}$$

考虑 $f(\alpha)$ 和 $G'(\alpha)$

$$f(\alpha)=\frac{1}{G'(\alpha)}=\frac{1}{\mathrm{d}[G(\alpha)]/\mathrm{d}t} \tag{18-13}$$

和方程(18-12),得

$$h[k(T)\cdot t]=f(\alpha) \tag{18-14}$$

将方程(18-14)代入式(18-11),则有

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t=f(\alpha)\cdot t\cdot k'(T) \tag{18-15}$$

由恒定加热速率方程

$$T=T_0+\beta t \tag{18-16}$$

和方程(18-2)、方程(18-5)、方程(18-7)、方程(18-9)和方程(18-15)知微分式

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}&=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\cdot\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}=\left[\left(\frac{\partial\alpha}{\partial t}\right)_T+\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)\right]\cdot\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T}\\
&=[k(T)f(\alpha)+f(\alpha)\cdot t\cdot k'(T)\cdot\beta]\cdot\frac{1}{\beta}\\
&=\frac{1}{\beta}[k(T)+\beta tk'(T)]f(\alpha)\\
&=\frac{1}{\beta}\left\{A_0T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]+(T-T_0)\right.\\
&\quad\cdot\left[A_0aT^{a-1}\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]+A_0T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\right.\\
&\quad\left.\left.\cdot\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right]\right\}\cdot f(\alpha)\\
&=\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right]\right\}f(\alpha)
\end{aligned} \tag{18-17}$$

和

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=A_0T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right]\right\}f(\alpha) \tag{18-18}$$

将方程(18-17)分离变量,并分别在 $T_0\sim T$ 和 $0\sim\alpha$ 积分,得积分式

$$\begin{aligned}G(\alpha)&=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^a\exp\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)\\
&\quad\cdot\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left(b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\right\}\mathrm{d}T\end{aligned}$$

$$= \frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T} T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right)\left\{1 + a + T\left(b + \frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right.$$

$$\left. - \frac{T_0}{T}a - \left(b + \frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right\}\mathrm{d}T$$

$$= \int_{T_0}^{T}\left\{(1+a)\frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\right.$$

$$\left. + T\left[b + \frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\right\}\mathrm{d}T - T_0\int_{T_0}^{T}$$

$$\left\{\frac{A_0}{\beta}T^{a-1}\exp\left[b - \frac{dE}{R(T+c)}\right]a + \frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\left[b + \frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right\}\mathrm{d}T$$

$$= \frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\Bigg|_{T_0}^{T} - T_0\frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\Bigg|_{T_0}^{T}$$

$$= \frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right] - \frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT_0 - \frac{dE}{R(T_0+c)}\right]$$

$$- T_0\frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right] - \frac{A_0}{\beta}T_0^{a+1}\exp\left[bT_0 - \frac{dE}{R(T_0+c)}\right]$$

$$= \frac{A_0}{\beta}T^a \exp\left[bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot(T - T_0) \tag{18-19}$$

我们称方程(18-18)和方程(18-19)为通用热分析动力学方程。

18.1.2 导出途径之二

式(18-8)两边对 T 求导,得

$$G'(\alpha)\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t = tA_0\left\{\frac{\partial\left[T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right)\right]}{\partial T}\right\} \tag{18-20}$$

将式(18-21)代入式(18-20)

$$f(\alpha) = \frac{1}{G'(\alpha)} = \frac{1}{\mathrm{d}[G(\alpha)]/\mathrm{d}t} \tag{18-21}$$

得

$$\frac{1}{f(\alpha)}\left(\frac{\partial\alpha}{\partial T}\right)_t = tA_0\left\{\frac{\partial\left[T^a \exp\left(bT - \frac{dE}{R(T+c)}\right)\right]}{\partial T}\right\} \tag{18-22}$$

将式(18-16)、式(18-7)、式(18-22)和式(18-4)联立,得通用热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\mathrm{d}T$$

$$+\frac{T-T_0}{\beta}A_0\int_{T_0}^{T}\left\{\frac{\partial\left[T^a\exp\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)\right]}{\partial T}\right\}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\mathrm{d}T+\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}(T-T_0)$$

$$\left\{aT^{a-1}\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]+T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right\}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left(b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\right\}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A_0}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]$$

$$\left\{1+a+T\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]-\frac{T_0}{T}a-\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right\}\mathrm{d}T$$

$$=\int_{T_0}^{T}\left\{(1+a)\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\right.$$

$$\left.+T\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\right\}\mathrm{d}T-T_0\int_{T_0}^{T}$$

$$\left\{\frac{A_0}{\beta}T^{a-1}\exp\left[b-\frac{dE}{R(T+c)}\right]a+\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right\}\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\Bigg|_{T_0}^{T}-T_0\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\Bigg|_{T_0}^{T}$$

$$=\frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]-\frac{A_0}{\beta}T^{a+1}\exp\left[bT_0-\frac{dE}{R(T_0+c)}\right]$$

$$-T_0\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]-\frac{A_0}{\beta}T_0^{a+1}\exp\left[bT_0-\frac{dE}{R(T_0+c)}\right]$$

$$=\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot(T-T_0)\tag{18-23}$$

式(18-23)两边对 T 求导,得

$$G'(\alpha)\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A_0}{\beta}\left\{aT^{a-1}\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot(T-T_0)\right.$$

$$+T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\cdot\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right](T-T_0)$$

$$\left.+T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\right\}$$

$$=\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left[1+\frac{a}{T}(T-T_0)\right.$$

$$+\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right](T-T_0)\Bigg]$$

$$=\frac{A_0}{\beta}T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right]\right\} \tag{18-24}$$

由式(18-21)、式(18-22)和式(18-24)联立,得通用热分析动力学方程的微分式

$$\frac{d\alpha}{dt}=A_0T^a\exp\left[bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right]\left\{1+(T-T_0)\left[\frac{a}{T}+\left[b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right]\right]\right\}f(\alpha) \tag{18-25}$$

18.2　第Ⅰ类动力学方程

不含热分析曲线起始温度 T_0 的反应速率通式及其派生式由图 18-1 中各方程导出,如图 18-2 所示。

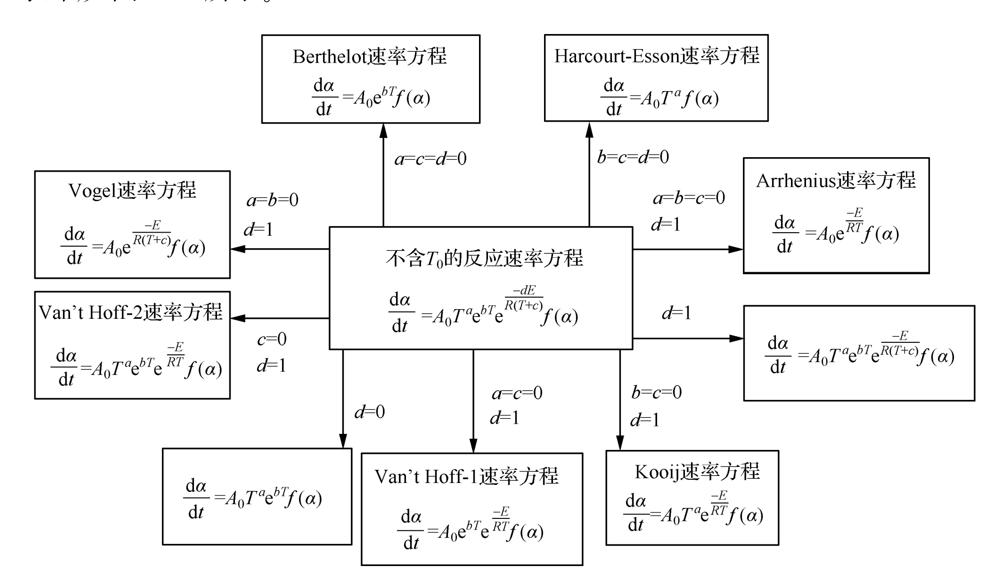


图 18-2　不含热分析曲线起始温度 T_0 的反应速率方程

18.3　第Ⅱ类动力学方程

含热分析曲线起始温度 T_0 的反应速率通式及其派生式如图 18-3 所示。

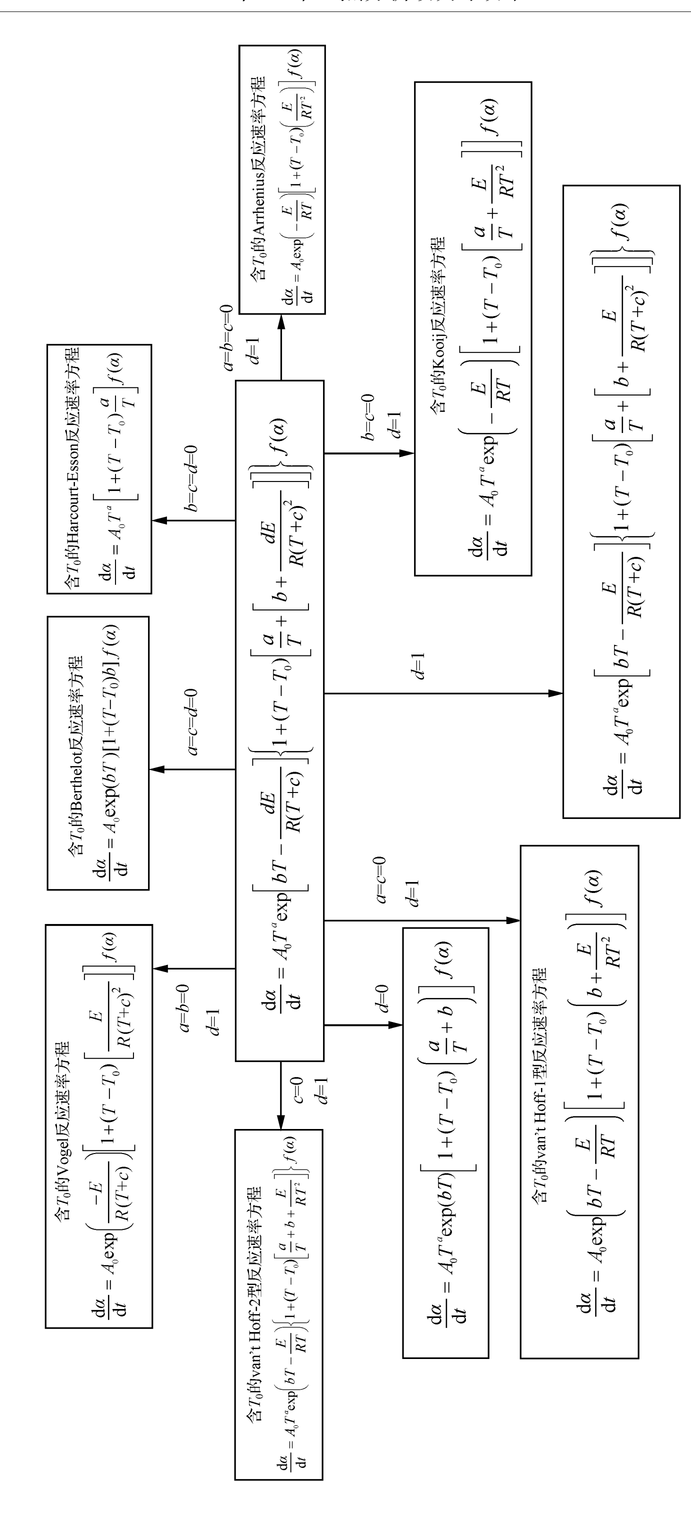


图 18-3　含热分析曲线起始温度 T_0 的反应速率方程

18.4　基于 Kooij 公式求动力学参数的理论和方法

基于 Kooij 公式描述转化率随时间变化的等温微分速率方程为[178]

$$\frac{d\alpha}{dt}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(t)]^{n}=A_0T^{a}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(t)]^{n} \tag{18-26}$$

式中，α为转化率；t为时间，s；A_0 为因子；a为 0.5～4.0 的任一常数，对 EMs，通常a=0.5，E 为表观活化能，$J\cdot mol^{-1}$；T 为温度，K；R 为普适气体常量，$8.314J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$。

假定方程(18-26)对非等温情形[方程(18-16)]也适用(至少凭经验)。式中，T_0 为 DSC 曲线偏离基线的始点温度，K；β为恒定加热速率，$K\cdot s^{-1}$；t为加热时间，s；T 为 t 时的反应温度，K。

方程(18-26)和方程(18-16)联立，得

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A_0}{\beta}T^{a}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(T)]^{n} \tag{18-27}$$

方程(18-27)对 T 求导，得

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\alpha}{dT^2}&=\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{dT}=\frac{d\left(\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}\cdot(1-\alpha(T))^{n}\right)}{dT}\\
&=\left[\frac{A_0}{\beta}aT^{a-1}e^{-E/RT}+\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\right]\cdot(1-\alpha(T))^{n}\\
&\quad+\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}[n(1-\alpha(T))^{n-1}]\cdot\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)\\
&=\left[\frac{A_0}{\beta}aT^{a-1}e^{-E/RT}+\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\right]\\
&\quad\cdot(1-\alpha(T))^{n}-\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}[n(1-\alpha(T))^{n-1}]\\
&\quad\cdot\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}(1-\alpha(T))^{n}=\frac{1}{\beta}[A_0T^{a}e^{-E/RT}(1-\alpha(T))^{n}]\\
&\quad\left[\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}-n(1-\alpha(T))^{n-1}\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}\right]\\
&=\frac{1}{\beta}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\left[\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}-n(1-\alpha(T))^{n-1}\frac{A_0}{\beta}T^{a}e^{-E/RT}\right]\\
&=\frac{1}{\beta}\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)\left[\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}+n(1-\alpha(T))^{-1}\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)\right]
\end{aligned} \tag{18-28}$$

方程(18-27)和方程(18-28)两边重排，得 E 的表达式

$$E = -RT\ln\left[\frac{\beta\frac{d\alpha}{dT}}{A_0 T^a[1-\alpha(T)]^n}\right] \xlongequal{\beta=\frac{dT}{dt}} -RT\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{A_0 T^a[1-\alpha(T)]^n}\right]$$

$$\xlongequal{a=\frac{1}{2}} -RT\ln\left[\frac{\frac{d\alpha}{dt}}{A_0 T^{0.5}[1-\alpha(T)]^n}\right] \tag{18-29}$$

和 n 表达式

$$n = \frac{\left[\beta\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)\Big/\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \frac{E}{RT^2} - \frac{a}{T}\right](1-\alpha(T))}{\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)}$$

$$\xlongequal{a=\frac{1}{2}} \frac{\left[\beta\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)\Big/\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) - \frac{E}{RT^2} - \frac{1}{2}T^{-1}\right](1-\alpha(T))}{\left(-\frac{d\alpha}{dT}\right)} \tag{18-30}$$

当 $T = T_p$，$\alpha = \alpha_p$ 时，反应速率达到最大，此时

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)_{T=T_p,\alpha=\alpha_p} = 0 \tag{18-31}$$

由式(18-28)知

$$\frac{a}{T_p} + \frac{E}{RT_p^2} = n(1-\alpha_p)^{n-1}\frac{A_0}{\beta}T_p^a e^{-E/RT_p} \tag{18-32}$$

和

$$\beta = \frac{n(1-\alpha_p)^{n-1}A_0 T_p^a e^{-E/RT_p}}{\frac{a}{T_p}+\frac{E}{RT_p^2}} = \frac{n(1-\alpha_p)^{n-1}A_0 T_p^a e^{-E/RT_p}}{\frac{1}{T_p}\left(a+\frac{E}{RT_p}\right)}$$

$$= \frac{n(1-\alpha_p)^{n-1}A_0 T_p^{a+1} e^{-E/RT_p}}{a+\frac{E}{RT_p}} \tag{18-33}$$

式中，T_p 和 α_p 分别为 DSC 或 DTG 曲线的峰顶温度和峰顶温度对应的分解深度。

方程(18-33)两边取对数，得

$$\ln\beta = \ln n + (n-1)\ln(1-\alpha_p) + \ln A_0 + (a+1)\ln T_p - \frac{E}{RT_p} - \ln\left(a+\frac{E}{RT_p}\right) \tag{18-34}$$

将 $n=1$ 代入方程(18-34)，得

$$\ln\beta = \ln A_0 + (a+1)\ln T_p - \ln\left(\frac{E}{RT_p}+a\right) - \frac{E}{RT_p} \tag{18-35}$$

由 $\ln\beta$-$\frac{1}{T_p}$ 作图，可得一条直线，从直线斜率 $-\frac{E}{R}$ 得 E、$a=\frac{1}{2}$ 和斜率 $\ln A_0 + (a+1)\ln T_p - \ln\left(\frac{E}{RT_p}+a\right)$，求 A。

方程(18-29)重排,得

$$\ln\left[\frac{\beta\left(a+\frac{E}{RT_{pi}}\right)}{T_{pi}^{a+1}}\right]=\ln A_0-\frac{E}{RT_{pi}} \tag{18-36}$$

方程(18-36)左边与 $\frac{1}{T_p}$ 呈线性关系,可在计算机上用迭代法求解。对每一个 a 值,给定任意一个大于零的 E 值,利用这个值和原始数据(β,T_{pi},$i=1,2,\cdots,L$),可以算出左边表达式相应的值,然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值,而从截距得到 A_0 值。把 E 的这个修正值作为初值,再次迭代,可得另一个修正值,这样经几次迭代后,就会得到较合理的 E 和 A_0 值。

用 Frank-Kameneskii 近似式[179]

$$\int_0^T e^{-E/RT}\mathrm{d}T=\frac{RT^2}{E}e^{-E/RT} \tag{18-37}$$

重排方程(18-37),并分别在 $0\sim\alpha$ 和 $0\sim T$ 积分,得

$$\begin{aligned}
G(\alpha)&=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{[1-\alpha(T)]^n}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^T T^a e^{-E/RT}\mathrm{d}T=\frac{A_0R}{\beta E}\int_0^T T^{a+2}\mathrm{d}e^{-E/RT}\\
&=\frac{A_0R}{\beta E}\left[T^{a+2}e^{-E/RT}\Big|_0^T-(a+2)\frac{R}{E}\int_0^T T^{a+1}e^{-E/RT}\mathrm{d}T\right]\\
&=\frac{A_0R}{\beta E}\left[(T^{a+2}e^{-E/RT}-0)-(a+2)\frac{R}{E}\int_0^T T^{a+3}\mathrm{d}e^{-E/RT}\right]\\
&=\frac{A_0R}{\beta E}\left[T^{a+2}e^{-E/RT}-(a+2)\frac{R}{E}\left(T^{a+3}e^{-E/RT}\Big|_0^T-\int_0^T T^{a+4}\mathrm{d}e^{-E/RT}\right)\right]\\
&\approx\frac{A_0R}{\beta E}\left[T^{a+2}e^{-E/RT}-(a+2)\frac{R}{E}(T^{a+3}e^{-E/RT}-0)\right]\\
&=\frac{A_0R}{\beta E}T^{a+2}e^{-E/RT}\left[1-(a+2)\frac{R}{E}T\right]\\
&\overset{a=\frac{1}{2}}{=\!=}\frac{A_0R}{\beta E}T^{\frac{5}{2}}e^{-E/RT}\left(1-\frac{5}{2}\frac{R}{E}T\right)
\end{aligned} \tag{18-38}$$

方程(18-38)两边取对数,得

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{a+2}\left(1-(a+2)\frac{RT}{E}\right)}\right]\overset{a=\frac{1}{2}}{=\!=}\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^{\frac{5}{2}}\left(1-\frac{5}{2}\frac{RT}{E}\right)}\right]=\ln\left(\frac{A_0R}{\beta E}\right)-\frac{E}{RT} \tag{18-39}$$

方程(18-39)左边与 $\frac{1}{T}$ 呈线性关系,对每一个积分形式的机理函数 $G(\alpha)$,方程(18-39)可用迭代法求解。对每一个 a 值,给定任意一个大于零的 E 值,利用这个值对每一个数据点都可以算出左边表达式相应的值,然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值,而从截距得到 A_0 值。把 E 的这个修正值作为初值,再次迭

代,可得另一个修正值,这样经几次迭代后,就会得到较合理的 E 和 A_0 值。对每个机理函数 $G(\alpha)$ 都作上述处理,最后找出相关系数大,偏差小,且逻辑合理的 $G(\alpha)$。

18.5　基于 van't Hoff-1 公式求动力学参数的理论和方法

基于 van't Hoff-1 公式描述转化率随时间变化的等温微分速率方程为[178]

$$\frac{d\alpha}{dt}=A\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(t)]^n=A_0\exp(bT)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(t)]^n \tag{18-40}$$

式中,b 为 0.0001 到 0.01 间的任一常数,对 EMs,b 取 0.003。

假定方程(18-40)对非等温情形[方程(18-16)]也适用(至少凭经验)。

方程(18-40)和方程(18-16)联立,得

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A_0}{\beta}e^{bT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)[1-\alpha(T)]^n \tag{18-41}$$

方程(18-41)对 T 求导,得

$$\begin{aligned}\frac{d^2\alpha}{dT^2}&=\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)}{dT}=\frac{d\left(\frac{A_0}{\beta}e^{bT}e^{-E/RT}\cdot f(\alpha)\right)}{dT}\\&=\frac{A_0}{\beta}\Big[be^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f(\alpha)+e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\\&\quad\cdot f(\alpha)+e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f'(\alpha)\cdot\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\Big]\\&=\frac{A_0}{\beta}\Big[be^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f(\alpha)+e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot\left(\frac{E}{RT^2}\right)\\&\quad\cdot f(\alpha)+e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f'(\alpha)\cdot\frac{A_0}{\beta}e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f(\alpha)\Big]\\&=\frac{A_0}{\beta}e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f(\alpha)\left[b+\left(\frac{E}{RT^2}\right)+\frac{A_0}{\beta}e^{bT}\cdot e^{-E/RT}\cdot f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{18-42}$$

当 $T=T_p$,$\alpha=\alpha_p$ 时,反应速率达到最大,此时

$$\left(\frac{d^2\alpha}{dT^2}\right)_{T=T_p,\alpha=\alpha_p}=0 \tag{18-31}$$

对 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,由于 $f'(\alpha)=(-1)n(1-\alpha)^{n-1}$,因此方程(18-42)可写为

$$b+\frac{E}{RT_p^2}=n(1-\alpha_p)^{n-1}\frac{A_0}{\beta}e^{bT_p}\cdot e^{-E/RT_p} \tag{18-43}$$

和

$$\beta=\frac{n(1-\alpha_p)^{n-1}A_0 e^{bT_p}\cdot e^{-E/RT_p}}{b+\frac{E}{RT_p^2}} \tag{18-44}$$

式中，T_p 和 α_p 分别为 DSC 或 DTG 曲线的峰顶温度和峰顶温度对应的分解深度。

方程(18-44)两边取对数，得

$$\ln\beta=\ln n(1-\alpha_p)^{n-1}+\ln A_0+bT_p-\frac{E}{RT_p}-\ln\left(b+\frac{E}{RT_p^2}\right) \tag{18-45}$$

方程(18-45)重排，并在 0～α 和 0～T 积分，得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^T e^{bT}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT \tag{18-46}$$

$$u=\frac{E}{RT} \tag{18-47}$$

$$\begin{aligned}\int_0^T e^{bT}\cdot\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)dT&=\left(-\frac{E}{R}\right)\int_\infty^u \frac{1}{u^2}\exp\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)du\\&=\left(-\frac{E}{R}\right)\int_\infty^u \frac{-R}{bE+Ru^2}de^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}\\&=\frac{E}{bE+Ru^2}e^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}-\frac{2R^2Eu^3}{(bE+Ru^2)^3}e^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}\\&\quad-\frac{6ER^3u^4(bE-Ru^2)}{(bE+Ru^2)^5}e^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}\\&\quad+6ER^3\int_\infty^u e^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}d\left[\frac{u^4(bE-Ru^2)}{(bE+Ru^2)^5}\right]\\&\approx\frac{E}{bE+Ru^2}e^{\left(\frac{bE}{Ru}-u\right)}\left[1-\frac{2R^2Eu^3}{(bE+Ru^2)^2}\right]\\&\overset{u=\frac{E}{RT}}{=\!=}\frac{RT^2}{bRT^2+E}e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1-\frac{\frac{2E}{T^3}}{\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)^2}\right]\end{aligned} \tag{18-48}$$

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\frac{RT^2}{bRT^2+E}e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1-\frac{\frac{2E}{T^3}}{\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)^2}\right] \tag{18-49}$$

$$n\neq 1,\ \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}}-1\right]=\frac{A_0}{\beta}\frac{RT^2}{bRT^2+E}\left[1-\frac{2R^2TE}{(bRT^2+E)^2}\right]e^{bT-\frac{E}{RT}} \tag{18-50}$$

方程(18-43)变为

$$n(1-\alpha)^{n-1}=\frac{b+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}^{2}}}{\frac{A_0}{\beta}\mathrm{e}^{bT_{\mathrm{p}}-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}}}} \tag{18-51}$$

方程(18-50)和方程(18-51)联立,考虑 $T=T_{\mathrm{p}}$,有

$$\frac{n}{n-1}\left[1-(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}\right]=\left[1-\frac{2R^2TE}{(bRT^2+E)^2}\right] \tag{18-52}$$

$\frac{2R^2TE}{(bRT^2+E)^2}\ll 1$ 时,有

$$\frac{n}{n-1}\left[1-(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}\right]\approx 1 \tag{18-53}$$

$$n(1-\alpha_{\mathrm{p}})^{n-1}=1 \tag{18-54}$$

方程(18-45)和方程(18-54)联立,得

$$\ln\beta+\ln\left(b+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}^{2}}\right)-bT_{\mathrm{p}}=\ln A_0-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}}} \tag{18-55}$$

方程(18-55)重排,得

$$\ln\left[\frac{\beta\left(b+\frac{E}{RT_{\mathrm{p}i}}\right)}{\mathrm{e}^{bT_{\mathrm{p}i}}}\right]=\ln A_0-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}i}} \tag{18-56}$$

方程(18-56)左边与 $\frac{1}{T_{\mathrm{p}}}$ 呈线性关系,可在计算机上用迭代法求解。对每一个 b 值和 β 值,给定任意一个大于零的 E 值,利用这个值和原始数据(β,$T_{\mathrm{p}i}$,$i=1$,2,…,L),可以算出左边表达式相应的值,然后利用线性最小二乘法从斜率得到新的 E 值,而从截距得到 A_0 值。把 E 的这个修正值作为初值,再次迭代,可得到另一个修正值,这样经几次迭代后,就会得到较合理的 E 和 A_0 值。

习　　题

18-1　导出基于 Kooij 公式非线性等转化率微分法求 E_α 的数学表达式。

18-2　导出基于 Kooij 公式非线性等转化率积分法求 E_α 的数学表达式。

18-3　导出基于 van't Hoff-1 公式非线性等转化率微分法求 E_α 的数学表达式。

18-4　导出基于 van't Hoff-1 公式非线性等转化率积分法求 E_α 的数学表达式。

18-5　导出基于 van't Hoff-2 公式非线性等转化率微分法求 E_α 的数学表达式。

18-6　导出基于 van't Hoff-2 公式非线性等转化率积分法求 E_α 的数学表达式。

18-7　导出基于 Vogel 公式非线性等转化率微分法求 E_α 的数学表达式。

18-8　导出基于 Vogel 公式非线性等转化率积分法求 E_α 的数学表达式。

18-9　依据 CL-20(HNIW)在 $2\mathrm{K\cdot min^{-1}}$、$5\mathrm{K\cdot min^{-1}}$、$10\mathrm{K\cdot min^{-1}}$、$20\mathrm{K\cdot min^{-1}}$ 的 DSC 数据[β、T_{0i}、$T_{\mathrm{e}i}$、$T_{\mathrm{p}i}$,$i=1,2,3,4$ 和不同等转化率(α)对应的温度(T_i)($i=1,2,\cdots,40$)]:

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	2	5	10	20
T_0/K	473.20	483.05	491.58	498.56
T_e/K	491.73	501.31	509.24	519.02
T_p/K	502.16	515.73	524.19	533.36

数据点	α_i	T_i/K			
		$\beta=2K \cdot min^{-1}$	$\beta=5K \cdot min^{-1}$	$\beta=10K \cdot min^{-1}$	$\beta=20K \cdot min^{-1}$
1	0.025	488.29	499.59	508.08	516.02
2	0.050	490.63	502.22	510.46	518.78
3	0.075	491.96	503.83	512.03	520.49
4	0.100	492.97	504.98	513.19	521.77
5	0.125	493.75	505.88	514.13	522.82
6	0.150	494.45	506.67	514.93	523.69
7	0.175	495.06	507.35	515.63	524.47
8	0.200	495.61	507.96	516.26	525.16
9	0.225	496.13	508.52	516.84	525.79
10	0.250	496.66	509.04	517.37	526.38
11	0.275	497.09	509.54	517.86	526.93
12	0.300	497.49	510.02	518.34	527.45
13	0.325	497.84	510.48	518.79	527.94
14	0.350	498.19	510.91	519.23	528.42
15	0.375	498.51	511.32	519.65	528.87
16	0.400	498.85	511.71	520.06	529.29
17	0.425	499.17	512.09	520.45	529.70
18	0.450	499.50	512.46	520.84	530.10
19	0.475	499.82	512.83	521.22	530.48
20	0.500	500.14	513.19	521.59	530.85
21	0.525	500.43	513.53	521.95	531.20
22	0.550	500.71	513.88	522.31	531.56
23	0.575	501.00	514.20	522.65	531.89
24	0.600	501.29	514.53	522.99	532.23
25	0.625	501.59	514.86	523.31	532.55
26	0.650	501.88	515.17	523.64	532.87
27	0.675	502.14	515.48	523.94	533.17
28	0.700	502.42	515.78	524.25	533.47
29	0.725	502.70	516.07	524.56	533.76
30	0.750	502.99	516.37	524.86	534.04
31	0.775	503.30	516.67	525.16	534.31
32	0.800	503.61	516.97	525.46	534.57
33	0.825	503.92	517.28	525.74	534.82
34	0.850	504.25	517.60	526.04	535.09
35	0.875	504.62	517.93	526.34	535.39
36	0.900	505.01	518.29	526.65	535.76
37	0.925	505.41	518.69	526.98	536.25
38	0.950	505.90	519.14	527.40	537.05
39	0.975	506.62	519.81	528.22	538.68
40	1.000	511.97	527.31	538.75	551.65

(1) 用 $b=0.5$ 的 Kooij 方程求 E 和 A；

(2) 用基于 Kooij 公式的非线性等转化率积分法求 E_α，并构筑 E_α-α 关系曲线；

(3) 根据所选 α 范围内的原始数据：β、α、T_i ($i=1,2,\cdots,L$)，设定 $b=0.5$，借助 Kooij 方程，逻辑选择该分解反应的非等温动力学方程。

18-10　根据非等温 DSC 曲线采集到的 Keto-RDX 热分解反应的基础数据 (β、T_{pi}，$i=1,2,\cdots,6$)

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	0.5172	1.008	2.162	5.385	10.47	22.73
T_p/K	446.15	453.15	461.15	470.15	474.15	481.15

(1) 用 Kissinger 法、Ozawa 法、唐万军法、胡荣祖-高红旭-张海法、非线性等转化率积分法计算 Keto-RDX 热分解反应的表观活化能，$\beta \to 0$ 时的 T_p 值 (T_{p0}) 和热爆炸临界温度 (T_b)。

(2) 用基于 Kooij 公式和 van't Hoff 公式计算动力学参数的积分法，计算不同 a、b 值时的动力学参数 E 和 A。

第19章 非等温条件下热爆炸临界温度(T_b)的估算方法[180~193]

19.1 方 法 1

对大多数EMs而言,单位时间内由放热分解反应放出的热量(J·s^{-1})为

$$q_1 = Q\frac{Vd}{M}\frac{d\alpha}{dt} \tag{19-1}$$

式中,Q为热分解反应的焓,J·mol^{-1};V为含能材料的装填体积,cm^3;d为装填密度,g·cm^{-3};M为含能材料的摩尔质量,g·mol^{-1};$\frac{d\alpha}{dt}$为反应速率,s^{-1},用下式表示:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 f(\alpha)\exp(bT) \tag{19-2}$$

式中

$$k = A_0\exp(bT) \tag{19-3}$$

方程(19-3)称Berthelot方程。A_0和b是方程(19-3)的两个系数,它们的单位分别为s^{-1}和K^{-1}。

式(19-1)和式(19-2)联立,得

$$q_1 = Q\frac{Vd}{M}A_0 f(\alpha)\exp(bT) \tag{19-4}$$

式(19-4)对T微分,得

$$\begin{aligned}
\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}A_0\left(b\exp(bT)f(\alpha) + \exp(bT)\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right)\\
&\overset{dT=\beta dt}{=\!=\!=} \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 e^{bT}\left(bf(\alpha) + f'(\alpha)\frac{d\alpha}{\beta dt}\right)\\
&= \frac{QVd}{M}A_0 f(\alpha)e^{bT}\left(b + A_0 e^{bT}f'(\alpha)\frac{1}{(dT/dt)}\right)\\
&= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 f(\alpha)e^{bT}\left(b\frac{dT}{dt} + A_0 e^{bT}f'(\alpha)\right)
\end{aligned} \tag{19-5}$$

与此同时,单位时间内因传热由反应通过器壁向四周环境散失的热量(J·s^{-1})为

$$q_2 = k'S(T - T_s) \tag{19-6}$$

式中，k'表示传热系数，J · cm^{-2} · K^{-1} · s^{-1}；S表示药柱表面积，cm^2，T为药柱在某一时刻t时的反应温度，K；T_s为按照线性关系$T_s = T_0 + \beta t$确定的反应器壁和空间温度，K。

式(19-6)两边微分，得

$$\mathrm{d}q_2 = K'S(\mathrm{d}T - \mathrm{d}T_s) \tag{19-7}$$

式(19-7)两边除以 dt，得

$$\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t} = K'S\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}T_s}{\mathrm{d}t}\right) = K'S\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \beta\right) \tag{19-8}$$

由此，知

$$\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T} = \frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}t}\frac{\mathrm{d}t}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}K'S\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} - \beta\right) \tag{19-9}$$

热分解转向热爆炸时，方程(19-4)变为

$$q_1\big|_{T_b} = Q\frac{Vd}{M}A_0 f(\alpha_b)\exp(bT_b) \tag{19-10}$$

方程(19-5)变为

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b} = \frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 f(\alpha_b)\mathrm{e}^{bT_b}\left[b\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b} + A_0\mathrm{e}^{bT_b}f'(\alpha)\right] \tag{19-11}$$

方程(19-6)变为

$$q_2\big|_{T_b} = k'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-12}$$

式中，T_{sb}为热爆炸开始时的环境温度，K。

方程(19-12)变为

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b} = \frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-13}$$

依据热分解过渡到热爆炸的充分必要条件[194]

$$\begin{cases} q_1\big|_{T_b} = q_2\big|_{T_b} & (19\text{-}14) \\ \left.\dfrac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b} = \left.\dfrac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b} & (19\text{-}15) \end{cases}$$

由式(19-10)、式(19-12)和式(19-14)联立，得

$$Q\frac{Vd}{M}A_0 f(\alpha_b)\exp(bT_b) = k'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-16}$$

由式(19-11)、式(19-13)和式(19-15)联立，得

$$\frac{QVd}{M}A_0 f(\alpha_b)\exp(bT_b)\left[A_0 f'(\alpha)\exp(bT_b) + b\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}\right] = k'S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-17}$$

由式(19-16)和式(19-17)联立,得

$$\left[A_0 f'(\alpha)\exp(bT_b)+b\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right](T_b-T_{sb})=\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta \tag{19-18}$$

对大多数 EMs 而言,其热分解反应的机理函数形式可用 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$ 表示。由于热分解过渡到热爆炸时含能材料的分解深度 α 不大,因此可认为 $f(\alpha)\approx 1$ 和 $f'(\alpha)=0$。这样,方程(19-18)可表示为

$$b(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-19}$$

式中,$(dT/dt)_{T_b}$ 为热分解向热爆炸时样品的升温速率。

热分解开始转向热爆炸时,环境温度 T_{sb} 接近 DSC 曲线的外推始点 T_e。当 $\beta\to 0$ 时,可用 T_{e0} 代替 T_{sb}。方程(19-19)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0} b(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to 0} b(T_b-T_e)=b(T_b-T_{e0}) \tag{19-20}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-21}$$

因此,方程(19-19)可简化成

$$b(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-22}$$

即

$$T_b=T_{e0}+\frac{1}{b} \tag{19-23}$$

式中,T_{e0} 是 $\beta\to 0$ 的 T_e 值,它可用下式从一组数据 β、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-24)得到

$$T_{0\text{oreorp},i}=a_0+a_1\beta+a_2\beta^2+a_3\beta^3+\cdots+a_{L-2}\beta^{L-2},\quad i=1,2,\cdots,L \tag{19-24}$$

式中,a_0,a_1,a_2,…,a_3 和 a_{L-2} 是系数,$a_0=T_{00\text{ore}0\text{orp}0}$。

b 是 Berthelot 方程的系数,它可通过式(19-3)和式(18-16)联立,得

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A_0}{\beta}e^{bT}f(\alpha) \tag{19-25}$$

式(19-25)重排、积分,得

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^{T}e^{bT}dT=\frac{A_0}{\beta}\frac{1}{b}e^{bT}\Big|_0^{T}=\frac{A_0}{b\beta}(e^{bT}-1)\overset{e^{bT}\gg 1}{\approx}\frac{A_0}{b\beta}e^{bT} \tag{19-26}$$

方程(19-26)两边取对数,得

$$\ln\beta = \ln\left[\frac{A_0}{bG(\alpha)}\right] + bT_{ei}, \quad i = 1, 2, \cdots, L \tag{19-27}$$

将数据 β、T_{ei}($i = 1, 2, \cdots, L$)代入方程(19-27),由 $\ln\beta$ 对 T_{ei} 作图,用最小二乘法拟合数据,从斜率得 b 值。该法计算值与 Zhang-Hu-Xie-Li 法[195]结果一致,如表 19-1所示。

表 19-1　由不同 β下的 DSC 曲线确定的 EMs 放热分解反应的 T_{e0}、E_0、b 和 T_b 值

β/(℃ · min^{-1})	T_e/℃	方程(19-24)	Ozawa 法*		方程(19-27)		Zhang-Hu-Xie-Li 法**	方程(19-23)
		T_{e0}/℃	E_0/(kJ · min^{-1})	r_0	b	r	$T_{b,ZHXL}$/℃	T_b/℃
双基推进剂								
1.053	158[196]	151.35	135.7	0.9921	0.085735	0.9909	163.01	163.01
2.105	161							
5.333	174							
11.25	182							
22.31	192							
三甘醇二硝酸酯								
10	189.78[197]	180.98	109.09	0.9887	0.0612307	0.9866	197.89	197.31
20	199.91							
30	204.67							
40	212.99							
3,3-双(叠氮甲基)环丁烷/四氢呋喃共聚物								
2.0	216.38[198]	210.25	151.81	0.9996	0.075386	0.9989	223.78	223.52
5.0	227.54							
10.0	236.68							
20.0	246.97							
2-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(2HDNPPb)								
2.0	320.25[199]	314.00	219.96	0.9968	0.075277	0.9979	327.65	327.29
5.0	334.26							
10.0	341.96							
20.0	351.06							
4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐(4HDNPPb)								
2.0	315.81[199]	308.09	187.50	0.9997	0.0645296	0.9999	323.90	323.59
5.0	330.15							
10.0	340.91							
20.0	351.47							

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_O/(kJ·min^{-1})	Ozawa 法* r_O	方程(19-27) b	方程(19-27) r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-23) T_b/℃
三硝基间苯二酚铅钡共晶一水合物[$Pb_{0.25}Ba_{0.75}$(TNR)·H_2O]								
2.5	294.87[200]	288.474	161.61	0.9872	0.059981	0.9856	305.71	305.15
5.0	306.15							
10.0	313.87							
15.0	325.66							
3,4-二硝基呋喃氧化呋喃(DNTF)								
2	230.63[201]	226.0	148.05	0.9836	0.0690083	0.9798	240.82	240.48
10	248.84							
15	255.95							
20	265.07							
高氮量硝化棉[HNNC(14.14% N)]								
1.059	178.05[202]	173.15	170.45	0.9991	0.0991003	0.9981	183.31	183.24
2.211	184.75							
5.202	192.55							
10.78	200.25							
21.39	208.55							
高氮量硝化棉[NC(12.97% N)]								
1.031	178.80[203]	174.62	180.97	0.9974	0.105046	0.9961	184.23	184.14
2.146	185.75							
5.131	192.30							
10.59	199.50							
21.59	208.30							
季戊四醇二叠氮二硝酸盐(PDADN)								
1	150.10[204]	145.58	133.45	0.9932	0.0871664	0.9945	157.11	157.05
2	161.05							
5	168.26							
10	178.50							
20	184.62							

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa法* E_O/(kJ·min^{-1})	Ozawa法* r_O	方程(19-27) b	方程(19-27) r	Zhang-Hu-Xie-Li法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-23) T_b/℃
1-(2,4-二硝基苯基)偶氮基-1-硝基环己烷								
2.5	156.05[205]	147.72	116.77	0.9996	0.076005	0.9991	161.15	160.88
5.0	164.17							
10.0	173.81							
15.0	179.48							
4-羟基-3,5-二硝基吡啶铜盐(Ⅱ)								
2.0	333.06[206]	320.06	181.87	0.9592	0.0591899	0.9591	337.09	336.96
5.0	347.88							
10.0	365.91							
20.0	366.12							
硝化棉[NC(13.86% N)]								
1.025	177.40[207]	172.89	163.38	0.9966	0.095133	0.9952	183.50	183.40
2.065	184.70							
5.183	192.25							
10.82	200.60							
18.02	208.25							
2,4,6-三硝基间苯二酚铅一水合物[Pb(TNR)·H_2O]								
2.5	258.20[208]	243.53	123.07	0.9893	0.0520163	0.9916	262.94	262.75
5.0	275.38							
10.0	286.78							
15.0	292.22							
硝化棉[NC(13.54% N)]								
1.015	178.80[209]	174.66	178.75	0.9905	0.103787	0.9885	184.29	184.29
2.044	185.75							
5.182	192.30							
11.68	199.50							
18.02	207.80							

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_O/(kJ·min^{-1})	Ozawa 法* r_O	方程(19-27) b	方程(19-27) r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-23) T_b/℃
2,4,6-三硝基间苯二酚钡一水合物[Ba(TNR)·H_2O]								
2.0	299.80[210]	292.38	166.13	0.9991	0.0600105	0.9992	309.36	309.05
5.0	315.69							
10.0	325.72							
20.0	338.59							
硝化棉[NC(11.92% N)]								
1.047	177.30[211]	173.27	165.69	0.9975	0.0965712	0.9965	183.75	183.63
2.075	184.50							
5.378	192.05							
10.53	200.50							
19.70	208.05							
硝酸羟胺(HAN)***								
1.007	106.45[212]	98.72	78.95	0.9990	0.0631292	0.9993	114.55	114.57
2.056	116.65							
5.100	132.45							
10.95	143.65							
硝酸三乙醇胺(TEAN)***								
1.989	116.65[212]	106.74	55.35	0.9917	0.040284	0.9959	131.31	131.56
5.174	145.45							
11.10	160.25							
22.07	176.85							
硝酸羟胺基液体推进剂(HAN-based liquid propellant, LP)								
1.919	130.85[212]	120.40	78.36	0.9821	0.0551728	0.9804	138.37	138.52
5.185	140.85							
10.84	161.65							
21.30	170.65							

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa法* E_O/(kJ·min^{-1})	r_O	方程(19-27) b	r	Zhang-Hu-Xie-Li法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-23) T_b/℃
三基发射药 M32 (45/23/30/5-硝化棉/硝化甘油/1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑一水合物/助剂)								
0.5260	157.85[212]	151.12	161.94	0.9919	0.101782	0.9899	160.78	160.94
1.100	161.85							
2.000	169.85							
5.332	177.85							
10.63	182.85							
19.86	193.85							
三基发射药 SD (32/23/40/5-硝化棉/硝化甘油/硝基胍/助剂)								
1.111	164.85[212]	158.54	186.64	0.9951	0.116692	0.9951	167.17	167.10
2.000	167.85							
5.455	178.85							
11.00	182.85							
22.31	189.85							
2,4,6,8,10,12-六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20,HNIW)								
2	218.40[212]	212.65	166.43	0.9990	0.082402	0.9981	225.05	224.79
5	228.00							
10	236.90							
20	246.20							
PBX-JH-94 (94/3/2/1-RDX/重三硝基乙醇缩甲醛/聚醋酸乙烯酯/硬脂酸)								
2.12	183.85[212]	175.96	112.53	0.9995	0.0631124	0.9998	191.94	191.80
5.26	197.85							
10.74	209.85							
22.22	220.85							
PBX-JO-96 (96.5/2/1.5-HMX/黏合剂/增塑剂)								
2.11	270.85[212]	267.87	404.87	0.9804	0.168827	0.9796	274.01	273.79
5.62	273.85							
10.00	278.85							
21.88	283.85							

* E为表观活化能；r为线性相关系数；下标O为Ozawa法得到的数据。

** 下标ZHXL为Zhang-Hu-Xie-Li法得到的数据。

*** 表19-1中，硝酸羟胺和硝酸三乙醇胺的DSC数据由不锈钢密封池(Φ5mm×2.85mm)测得，其余含能材料的DSC数据由卷边铝池(Φ5mm×3mm)坩埚得到。

19.2 方　法　2

类似地,由 Harcourt-Esson 方程

$$k = A_0 T^a \tag{19-28}$$

知动力学方程的微分表达式

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a f(\alpha) \tag{19-29}$$

放热速率表达式

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M}A_0 T^a f(\alpha) \tag{19-30}$$

由式(19-30)对 T 微分,得

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}A_0\left(aT^{a-1}f(\alpha) + T^a\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right)\\ &\xlongequal{dT=\beta dt}\frac{QVd}{M}A_0 T^a f(\alpha)\left[\frac{a}{T} + A_0 T^a f'(\alpha)\frac{1}{(dT/dt)}\right]\\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 T^a f(\alpha)\left[\frac{a}{T}\left(\frac{dT}{dt}\right) + A_0 T^a f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-31}$$

$T = T_b$ 时,式(19-30)变为

$$q_1|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 T_b^a f(\alpha_b) \tag{19-32}$$

$$\left.\frac{dq_1}{dT}\right|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a f(\alpha_b)\left[\frac{a}{T_b}(dT/dt)_{T_b} + A_0 T_b^a f'(\alpha)\right] \tag{19-33}$$

式(19-32)、式(19-12)和式(19-14)联立,得

$$\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a f(\alpha_b) = K'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-34}$$

式(19-33)、式(19-13)和式(19-15)联立,得

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a f(\alpha_b)\left[\frac{a}{T_b}\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 T_b^a f'(\alpha)\right]\\ &= \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right]\end{aligned} \tag{19-35}$$

式(19-34)和式(19-35)联立,得

$$\left[\frac{a}{T_b}(dT/dt)_{T_b} + A_0 T_b^a f'(\alpha)\right](T_b - T_{sb}) = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta \tag{19-36}$$

由EM热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热分解过渡到热爆炸时，$\alpha \ll 1$，$f(\alpha)=1$，$f'(\alpha)=0$。这样，式(19-36)可表示为

$$\left(\frac{a}{T_b}\right)(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-37}$$

式(19-37)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}\right)(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}\right)(T_b-T_e)=\left(\frac{a}{T_b}\right)(T_b-T_{e0}) \tag{19-38}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-39}$$

据此，式(19-37)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-40}$$

即

$$T_b=\frac{aT_{e0}}{a-1} \tag{19-41}$$

式中，T_{e0} 由一组数据 β、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-24)得到；a 是Harcourt-Esson方程的系数，由式(19-29)和式(18-16)联立，得

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A_0}{\beta}T^a f(\alpha) \tag{19-42}$$

式(19-42)重排、积分，得

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^T T^a dT=\frac{A_0}{\beta}\frac{1}{a+1}T^{a+1}\Big|_0^T=\frac{A_0}{\beta(a+1)}T^{a+1} \tag{19-43}$$

方程(19-43)两边取对数，得

$$\ln\beta=\ln\left[\frac{A_0}{(a+1)G(\alpha)}\right]+(a+1)\ln T_i,\quad i=1,2,\cdots,L \tag{19-44}$$

将实验数据 β、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-44)，由 $\ln\beta$ 对 $\ln T_{ei}$ 作图，用最小二乘法拟合数据，从直线斜率得到。该法计算值与Zhang-Hu-Xie-Li法结果一致，如表19-2所示。

表 19-2　由不同 β 下的 DSC 曲线确定的 EMs 放热分解反应的 T_{e0}、E_0、a 和 T_b 值

β/(℃·min^{-1})	T_e[213]/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_0/(kJ·min^{-1})	Ozawa 法* r_0	方程(19-44) a	方程(19-44) r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-41) T_b/℃
NEPE 推进剂(45/50/5-奥克托今/聚乙二醇/助剂)								
1.978	163.75	158.44	149.03	0.9948	40.9854	0.9942	169.37	169.24
5.162	171.25							
9.905	179.75							
19.68	187.75							
1,3,5-三氮杂-2,4,6-三硝基苯								
1.998	117.50	113.50	267.11	0.9929	84.2776	0.9925	118.27	118.15
5.084	121.40							
10.34	124.00							
19.60	128.25							
三氨基胍铜配合物								
1.921	157.75	153.41	164.13	0.9921	46.0889	0.9919	163.05	162.87
5.135	164.75							
10.17	173.75							
18.32	177.75							
乙二胺铜盐								
1.988	244.80	237.90	257.48	0.9916	60.6444	0.9909	246.62	246.46
5.112	251.75							
10.30	256.50							
20.09	264.80							
乙二硝胺盐								
2.046	235.50	220.07	131.87	0.9946	30.5725	0.9936	236.44	236.75
5.090	249.75							
10.25	258.50							
20.47	274.60							
推进剂 DAG 120 (43.9/25/25/6.01-硝化棉/黑索今/增塑剂/助剂)								
2.005	170.25	164.81	179.16	0.9825	48.812	0.981155	174.10	173.97
5.184	176.25							
10.49	181.50							
21.86	191.75							

续表

β/(℃ · min^{-1})	$T_e^{[213]}$ /℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_0/(kJ · min^{-1})	r_0	方程(19-44) a	r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-41) T_b/℃
1,6-二叠氮-2,5-二硝基氮杂环丁烷								
2.000	180.75	167.61	86.65	0.9523	21.8492	0.9480	188.02	188.75
5.000	192.50							
10.43	200.00							
20.00	227.00							
1,5-二叠氮-3-硝基氮杂戊烷								
2.140	179.00	161.62	150.28	0.9240	40.1048	0.9253	172.61	172.73
5.420	195.00							
11.43	201.50							
23.00	201.50							
4,4,4-三硝基-2,2,2-三硝基乙酯								
2.090	178.00	174.68	139.65	0.9810	37.0581	0.9808	187.31	187.10
5.240	185.00							
10.77	199.00							
22.14	204.00							
1,4-二硝基-2,3-二氧-1,4-二氮杂环己烷								
2.310	183.00	175.66	121.62	0.9471	31.4698	0.9441	190.35	190.39
5.830	190.00							
11.00	195.00							
22.50	214.00							
1,4,6-三硝基-1,4,5-三氮杂环庚烷 2,3-并呋喃								
2.150	152.00	147.80	205.86	0.9757	58.931	0.9744	155.21	155.06
5.080	156.00							
10.87	160.00							
23.88	169.00							
60/35/5-黑索今/硝化棉/苯二甲酸二辛酯推进剂 RDN-1								
2.062	163.5	150.76	106.02	0.9776	28.6562	0.9783	165.87	166.08
5.122	178.00							
10.35	192.50							
20.94	195.75							

续表

β/(℃·min^{-1})	T_e[213] /℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_0/(kJ·min^{-1})	r_0	方程(19-44) a	r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-41) T_b/℃
单基推进剂 11/7								
2.122	189.75	179.45	202.09	0.9963	53.0842	0.9963	188.21	188.14
5.089	198.25							
10.06	202.50							
20.04	209.75							
推进剂 L07 (68/8.5/50/18.5-黑索今/硝化棉硝基胍)								
2.043	175.25	171.38	147.32	0.9817	39.4719	0.9816	183.13	182.93
5.250	182.75							
10.44	195.25							
20.95	199.25							
推进剂 PRDN (72/5/8/15-黑索今/硝化棉/二硝基甲苯/助剂)								
2.036	195.75	191.96	103.42	0.8764	25.7559	0.8730	210.78	210.74
5.240	199.75							
10.47	204.75							
20.33	230.50							
推进剂 ERDN (72/15/8/5-黑索今/乙基纤维素/苯二甲酸二辛酯/硝化棉)								
2.062	209.75	203.79	209.86	0.9971	52.8001	0.9967	213.16	212.99
5.155	216.50							
10.17	223.25							
20.24	230.50							
推进剂 HDN (43/152/5-奥克托今/硝化棉/苯二甲酸二辛酯)								
2.058	175.50	172.13	175.43	0.9903	47.3174	0.9898	181.94	181.74
5.167	181.00							
10.46	190.00							
20.95	196.50							
特屈儿								
2.080	174.52	166.27	204.50	0.9948	55.5995	0.9945	174.41	174.32
5.189	182.00							
10.73	186.25							
20.15	193.25							

续表

β/(℃·min^{-1})	$T_e^{[213]}$/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法* E_0/(kJ·min^{-1})	r_0	方程(19-44) a	r	Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-41) T_b/℃
黑索今								
2.169	175.00	169.86	154.85	0.9969	41.5917	0.9975	180.93	180.78
5.238	186.00							
10.91	193.00							
21.74	200.00							
奥克托今								
2.218	206.00	203.94	160.68	0.9612	40.1734	0.9591	216.34	216.12
5.375	213.00							
11.11	218.00							
20.50	232.00							
K-6 炸药								
2.200	273.75	270.76	558.20	0.9664	127.097	0.9667	275.24	275.08
5.386	278.50							
10.57	282.00							
22.39	282.75							
$CH_3NO_2CH_2NNO_2CH_2(NO_2)_2CH_3$								
1.090	179.00	172.35	182.28	0.9636	48.9158	0.9638	181.79	181.64
2.105	185.00							
5.333	197.00							
11.69	198.00							
双基推进剂 82 (55.3/29.9/8.3/1.5-硝化棉/硝化甘油/三醋酸甘油酯/二号中定剂)								
1.833	178.00	176.97	283.76	0.9794	77.1894	0.9787	183.07	182.88
5.385	184.00							
11.25	186.00							
22.78	193.00							
PBX8614 (86/14-奥克托今/黏合剂)								
2.167	174.00	170.42	208.05	0.9992	56.676	0.9994	178.57	178.39
5.560	182.00							
11.14	187.00							
23.60	193.00							

续表

β/(℃·min^{-1})	$T_e^{[213]}$/℃	方程(19-24) T_{e0}/℃	Ozawa 法*		方程(19-44)		Zhang-Hu-Xie-Li 法** $T_{b,ZHXL}$/℃	方程(19-41) T_b/℃
			E_O/(kJ·min^{-1})	r_O	a	r		
梯恩梯								
2.083	232.00	228.60	237.91	0.9935	57.4281	0.9938	237.72	237.49
5.294	242.00							
10.71	246.00							
21.67	253.00							
季戊四醇四硝酸酯								
2.7	207	199.44	142.90	0.9898	35.575	0.9892	213.21	213.11
5.5	212							
11.2	224							
24.1	235							

* E 为表观活化能；r 为线性相关系数；下标 O 为用 Ozawa 法得到的数据；

** 下标 ZHXL 为用 Zhang-Hu-Xie-Li 法得到的数据。

19.3 方　法　3

同理，由 Arrhenius 方程

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \tag{19-45}$$

知，动力学方程的微分表达式

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-46}$$

放热速率表达式

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M} A_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-47}$$

由式(19-47)对 T 微分，得

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}\left[A_0 e^{-\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT^2}\right) f(\alpha) + A_0 e^{-\frac{E}{RT}} \frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right] \\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M} A_0 e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2}\left(\frac{dT}{dt}\right) + A_0 e^{-\frac{E}{RT}} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-48}$$

$T = T_b$ 时，式(19-47)变为

$$q_1 \big|_{T_b} = \frac{QVd}{M} A_0 e^{-\frac{E}{RT_b}} f(\alpha_b) \tag{19-49}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b}=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f'(\alpha_b)\right] \tag{19-50}$$

由式(19-49)、式(19-12)和式(19-14)联立,得

$$\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)=K'S(T_b-T_{sb}) \tag{19-51}$$

由式(19-50)、式(19-13)和式(19-15)联立,得

$$\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f'(\alpha)\right]$$
$$=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta\right] \tag{19-52}$$

由式(19-51)和式(19-52)联立,得

$$\left[\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_b}}f'(\alpha)\right](T_b-T_{sb})=\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta \tag{19-53}$$

由 EM 热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热分解过渡到热爆炸时,$\alpha\ll 1$,$f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$。这样,式(19-53)可表示为

$$\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}} \tag{19-54}$$

式(19-54)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_e)=\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0}) \tag{19-55}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-56}$$

据此,式(19-54)可简化为

$$\left(\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-57}$$

即

$$T_b=\frac{E-\sqrt{E^2-4ERT_{e0}}}{2R} \tag{19-58}$$

式中,T_{e0} 为 $\beta\to 0$ 的 T_e 值,可用式(19-24)从一组数据 β、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)得到;E 为表观活化能,可用数据 β、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入 Ozawa 公式得到。该法称 Zhang-Hu-Xie-Li 法,已在含能材料领域获得广泛应用。对 T_e 值难确定的情

况，用 T_{p0} 代替 T_{e0}，用数据 β、T_{pi}（$i=1,2,\cdots,L$）代入 Ozawa 公式求 E_{0p}，由下式求 T_{bp0}：

$$T_{bp0}=\frac{E_{op}-\sqrt{E_{op}^{2}-4E_{op}RT_{p0}}}{2R} \tag{19-59}$$

一些典型含能材料的 T_{bp0} 值如表 19-3 所示。

表 19-3　一些典型 EMs 的 T_{bp0} 值[212]

序号	含能材料	T_{p0}^{a} /K	E_{0p}^{a}/(kJ·mol^{-1})	T_{bp0} /K
1	2,2,2-三硝基乙基-N-硝基-甲胺(TNMA)	427.8	123.7	440.86
2	二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA)	447.32	198.2	456.04
3	二(2,2,2 三硝基乙基)硝胺(BTNNA)	430.04	128.9	442.68
4	四(2,2,2-三硝基乙基)原酸酯(TTNOE)	463.29	168.9	474.37
5	N-(2,2,2-三硝基乙基)-N-硝基-氨基乙酸三硝基乙酯(TNTNNA)	447.71	145.6	459.78
6	二(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛(BTNF)	464.18	139.0	477.84
7	1-(2,2,2-三硝基乙基)-1,3-二氮杂环戊酮-2(TNDACPO)	413.10	123.1	425.32
8	1,3-二(2,2,2-三硝基乙基)-1,3-二氮杂环戊酮-2(DTNDAPO)	448.20	175.3	458.16
9	2,6-二(2,2,2-三硝基乙基)甘脲(DTNGU)	463.70	174.1	474.45
10	2,6-双(2,2,2-三硝基乙基)-4,8-二硝基甘脲(BTNDNG)	457.58	204.0	466.45
11	2,6-二(2,2,2-三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.1]壬二酮-3,7(BTNTABCNO)	449.34	158.8	460.44
12	2,6-二硝基-4,8-二(2,2,2-三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.1]壬二酮-3,7(DNBTNTABCNO)	447.51	180.6	457.13
13	1,5-二甲基-2,6-二(2,2,2-三硝基乙基)-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛二酮-3,7(DMBTNGU)	466.22	206.1	475.33
14	1,5-二甲基-4,8-二(2,2,2-三硝基乙基)-2,6-二硝基甘脲(DMBTNTDNGU)	473.68	218.1	482.56
15	2,5,7-三硝基-9-(2,2,2-三硝基乙基)-2,5,7,9-四氮杂双环[4.3.0]壬酮-8(TNTNTABCNO)	466.00	205.3	475.14
16	1-(2,2,2-三硝基乙基)-3-硝基-1,3-二氮杂环戊酮-2(TNNDACPO)	431.02	115.2	445.33
17	4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基乙酯(TNETB)	452.19	74.21	477.76
18	1,3-二氨基-2,4,6-三硝基苯(DATB)	570.87	196.4	585.38
19	1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)	615.66	214.4	631.10
20	2,2′,4,4′,6,6′-六硝基均二苯基乙烯,六硝基芪(HNS)	588.48	284.4	598.97

续表

序号	含能材料	T_{p0}^a /K	E_{Op}^a/(kJ·mol^{-1})	T_{bp0} /K
21	2,4,6-三硝基苯甲硝胺,特屈儿(CE)	460.57	172.5	471.28
22	1,3-二苦氨基2,4,6-三硝基苯(DPATNB)	519.22	380.0	525.26
23	2,3,8,9-四硝基-1,4,5,6,7,10,11,12-八氢-5,6,11,12-四氮杂丁省(TNOHTAN)	538.82	162.0	554.61
24	1,2,3,4,7,8,9,10-八硝基-5,6,11,12-四氢-5,6,11,12-四氮杂丁省(ONTHTAN)	556.26	147.2	574.93
25	2,2′,4,4′,6,6′-六硝基-3,3′,5,5′-四氨基联苯(HNTABP)	520.80	211.0	531.95
26	1,3-二(2,4-二硝基苯胺基)-2,4,6-三硝基苯(BDNPATNB)	568.30	180.9	531.95
27	1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷,环三亚甲基三硝胺,黑索金(RDX)	473.76	141.8	449.61
28	R-盐,1,3,5-三亚硝基-1,3,5-三氮杂环己烷,环三亚甲基三亚硝胺(RS)	440.17	168.5	450.17
29	1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷,环四亚甲基四硝胺,奥索金(HMX)	527.87	364.0	534.39
30	1,3,3,5,7,7-六硝基-1,5-二氮杂环辛烷(HNDACO)	521.30	208.9	532.59
31	硝基胍(NQ)	500.70	285.4	508.22
32	2,2,4,6,6-五硝基-4-氮杂庚烷(PNAH)	463.05	114.1	479.83
33	N,N-二硝基-1-2肼二甲酰亚胺,联硝基胍(BNQ)	455.76	201.3	464.68
34	1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己酮-2(Keto-RDX)	439.56	182.9	448.71
35	1,1,3-三硝基-1-溴-3-氮杂丁烷(TNBAB)	445.17	116.8	460.25
36	2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.0^{3,7}]十二烷二酮-5,11(HHTDD)	460.31	168.0	471.30
37	2,4,6,8,10,12-六硝基六氮杂异伍兹烷,(2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]十二烷)(HNIW,CL-20)	495.18	174.30	508.10
38	1,5-二叠氮-3-硝基氮杂戊烷(DANAP)	450.63	86.38	472.08
39	1,6-二叠氮-2,5-二硝基氮杂环己烷(DADNAH)	449.61	79.34	473.06
40	2,2,4,7,9,9-六硝基-5-甲基-4,7-二氮杂十烷(HNMDAD)	460.11	87.27	482.27
41	1,2-二羰基-3,6-二硝基-3,6-二氮杂环己烷(DNDODNACH)	457.12	75.85	482.65
42	FOX-12	478.22	233.8	486.64
43	季戊四醇四硝酸酯,喷特儿,泰安(PETN)	443.93	114.2	459.29

续表

序号	含能材料	T_{p0}^{a} /K	E_{Op}^{a}/(kJ · mol^{-1})	T_{bp0} /K
44	季戊四醇二叠氮二硝酸酯(PDADN)	437.65	135.1	450.12
45	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)	497.38	130.6	514.21
46	3,3-二硝基氮杂环丁烷二硝酰胺盐(DNAZDNA)	384.14	134.7	393.71
47	3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(DNAZN)	383.07	107.5	395.15
48	3,3-二硝基氮杂环丁烷硝仿盐(DNAZNFS)	379.71	95.03	393.24
49	3,3-二硝基氮杂环丁烷-3,5-二硝基甲苯甲酸盐(DNAZDNBA)	396.70	123.0	407.95
50	3,3-二硝基氮杂环丁烷苦味酸盐(DNAZPAC)	391.59	95.62	405.92
51	3,3-二硝基氮杂环丁烷 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮盐(DNAZNTO)	411.15	122.4	423.32
52	1,3-二(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷(BDNAZDNP)	412.44	140.0	423.07
53	1-(2′,2′,2′-三硝基乙基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷(TNDNAZ)	421.11	139.4	432.25
54	3,3-二硝基氮杂环丁烷高氯酸盐(DNAZPC)	447.37	196.4	456.18
55	1-(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷(DNAZDNP)	438.12	103.3	454.76
56	3,3-二硝基氮杂环丁烷-2,4,6-三硝基苯甲酸盐(DNAZTNBA)	400.91	87.0	417.57
57	二(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)酮(BDNAZK)	509.25	167.2	522.84
58	1-(2′,4′-二硝基苯基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷(DNBDNAZ)	511.71	182.8	524.21
59	1-(2′,4′,6′-三硝基苯基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷(TNBDNAZ)	506.81	151.2	521.78
60	二(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)乙二酮(BDNAZO)	506.86	123.1	525.51
61	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮(NTO)	537.54	502.9	542.40
62	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮乙二铵盐(ENTO)	496.05	211.1	506.14
63	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮锂盐(LiNTO · $2H_2O$)	549.48	313.5	557.73
64	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钠盐(NaNTO · H_2O)	513.71	185.0	526.15
65	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钾盐(KNTO · H_2O)	509.15	208.1	519.95
66	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镁盐 [Mg(NTO)$_2$ · $8H_2O$]	524.50	122.3	544.67
67	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钙盐 [Ca(NTO)$_2$ · $4H_2O$]	544.32	157.4	560.94
68	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮锶盐 [Sr(NTO)$_2$ · $5H_2O$]	562.77	198.8	576.68
69	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钡盐(BaiNTO · $3H_2O$)	547.16	157.5	563.95
70	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮锰盐〔[Mn(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · $2H_2O$〕	538.18	95.9	565.95
71	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钴盐〔[Co(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · $2H_2O$〕	560.41	131.1	581.88
72	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镍盐〔[Ni(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · $2H_2O$〕	583.34	122.4	608.49
73	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铜盐〔[Cu(NTO)$_2$(H_2O)$_2$] · $2H_2O$〕	473.32	129.8	488.61
74	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铜盐 [Cu(NTO)$_2$ · $2H_2O$]	504.90	239.0	514.09

续表

序号	含能材料	T^a_{p0} /K	E^a_{Op}/(kJ·mol^{-1})	T_{bp0} /K
75	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮锌盐 [$Zn(NTO)_2 \cdot H_2O$]	504.61	86.8	531.69
76	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镉盐 [$Cd(NTO)_2 \cdot 4H_2O$]	478.33	146.7	492.05
77	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钇盐 [$Y(NTO)_3 \cdot 6H_2O$]	512.99	255.3	521.86
78	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镧盐 [$La(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	491.79	116.7	510.34
79	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铈盐 [$Ce(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	491.35	109.0	511.29
80	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镨盐 [$Pr(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	496.55	145.8	511.47
81	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钕盐 [$Nd(NTO)_3 \cdot 8H_2O$]	502.55	167.6	515.74
82	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钐盐 [$Sm(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	507.48	171.5	520.62
83	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铕盐 [$Eu(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	509.08	164.3	522.92
84	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮钆盐 [$Gd(NTO)_3 \cdot 7H_2O$]	504.07	130.2	521.43
85	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铽盐 [$Tb(NTO)_3 \cdot 5H_2O$]	505.25	147.1	502.57
86	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镝盐 [$Dyu(NTO)_3 \cdot 5H_2O$]	507.75	143.9	523.59
87	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮镱盐 [$Yb(NTO)_3 \cdot 6H_2O$]	517.61	236.6	527.38
88	3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮铅盐 [$Pb(NTO)_2 \cdot H_2O$]	474.05	264.5	481.33
89	2,4,6,9-四硝基-2,4,6,9-四氮杂双环(4,3,0)壬酮-3-并呋喃-7,8 呋喃(TNTABCNOF)	467.56	231.9	475.67
90	1,4,6-三硝基-1,4,6-三氮杂环庚烷-2,3 并呋喃(TNTAFCH)	429.03	260.5	435.07
91	3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)	522.13	177.45	537.96
92	固奥-97,GO-97(HMX/黏结剂/钝感剂)	546.29	393.4	552.75
93	聚奥-96,JO-96(HMX/增塑剂/黏结剂/钝感剂)	545.47	429.6	551.35
94	聚奥-94,JO-94(HMX/黏结剂/增塑剂)	549.70	593.9	554.0
95	固奥-86,GO-86(HMX/黏结剂)	514.54	212.3	525.35
96	熔梯黑-10,RHT-10(TNT/RDX/燃烧剂/钝感剂)	481.04	148.4	494.75
97	黑梯-17,HT-17(RDX/TNT/燃烧剂/钝感剂)	493.47	233.4	502.46
98	聚黑-915,JH-915(RDX/燃烧剂/增塑剂)	483.85	156.9	496.94
99	聚黑-97-1,JH-97-1(RDX/黏结剂/钝感剂)	493.29	201.7	503.75
100	聚黑-96,JH-96(RDX/增塑剂/黏结剂/钝感剂)	475.39	134.0	490.31
101	聚黑-94,JH-94(RDX/黏结剂/增塑剂/钝感剂)	476.73	130.7	492.14
102	聚黑-92-1,JH-92-1(RDX/黏结剂/增塑剂)	484.95	175.5	496.63
103	聚黑-92,JH-92(RDX/黏结剂/增塑剂)	483.65	161.9	496.30
104	聚黑-86,JH-86(RDX/黏结剂/钝感剂)	494.86	222.1	504.38

续表

序号	含能材料	T^{a}_{p0} /K	E^{a}_{Op}/(kJ · mol^{-1})	T_{bp0} /K
105	聚黑-82,JH-82(RDX/黏结剂/软化剂/增塑剂)	486.67	192.0	497.38
106	钝黑-95,DH-95(RDX/钝感剂)	483.75	146.0	497.86
107	钝黑-80,DH-80(RDX/燃烧剂/钝感剂)	500.95	254.5	509.43
108	钝黑-32,DH-32(RDX/燃烧剂/钝感剂)	488.24	176.2	500.04
109	钝黑-24,DH-24(RDX/氧化剂/燃烧剂/钝感剂)	477.51	237.9	485.76
110	钝黑-20,DH-20(RDX/氧化剂/燃烧剂/钝感剂)	476.55	214.6	485.69
111	固黑-84,GH-84(RDX/黏结剂/防老剂/添加剂)	480.66	160.7	493.29
112	固黑-82,GH-82(RDX/黏结剂/防老剂)	490.08	210.6	499.95
113	固黑-37,GH-37(RDX/钝感剂/黏结剂)	458.10	124.8	473.01

a 求 T_{p0}、E_{p0}的原始数据 β_i,T_{pi} 取自文献[212]。

19.4 方　法　4

同理,由

$$k = A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} \tag{19-60}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} f(\alpha) \tag{19-61}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} f(\alpha) \tag{19-62}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} = \frac{QVd}{M}\Bigg\{ & \left[A_0 aT^{a-1} e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} + A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} \left(b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] f(\alpha) \\ & + A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} \frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\Bigg\} \\ = \frac{1}{(dT/dt)} & \frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} f(\alpha)\left[\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) \right. \\ & \left. + A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-63}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\Big|_{T_b} = \frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b - \frac{E}{R(T_b+c)}\right)} f(\alpha_b) \tag{19-64}$$

$$\frac{dq_1}{dT}\Bigg|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} \frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b - \frac{E}{R(T_b+c)}\right)}$$

$$\cdot f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right]$$
(19-65)

由式(19-64)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b)=K'S(T_b-T_{sb}) \tag{19-66}$$

由式(19-65)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right]=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta\right] \tag{19-67}$$

由式(19-66)和式(19-67)联立,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right](T_b-T_{sb})=\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta \tag{19-68}$$

由燃烧分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll 1$,知 $f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$。这样,式(19-68)可变为

$$\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right](T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-69}$$

式(19-69)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_e)=\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right](T_b-T_{e0}) \tag{19-70}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-71}$$

式(19-69)可简化为

$$\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right](T_b-T_{e0})=1 \tag{19-72}$$

方程(19-72)称为基于动力学方程 $k=A_0T^a e^{\left(bT-\frac{E}{R(T+c)}\right)}$ 的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-60)、$G(\alpha)=kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha)=\frac{A_0}{\beta}T^a e^{bT} e^{\left(-\frac{E}{R(T+c)}\right)}(T-T_0) \tag{19-73}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]+a\ln T_{ei}+bT_{ei}-\frac{E}{R(T_{ei}+c)} \tag{19-74}$$

设定 $c=0.15$ K,将原始数据:β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-74),建立规定方程组,用规定系统法求得 a、b 和 E,从方程(19-24)解得 T_{e0},就可由方程(19-72)得 T_b 值。

19.5 方 法 5

类似地,由 Kooij 方程

$$k=A_0T^a e^{-\frac{E}{RT}} \tag{19-75}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha)=A_0T^a e^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \tag{19-76}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}A_0T^a e^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha) \tag{19-77}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}&=\frac{QVd}{M}\left[A_0aT^{a-1}e^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)+A_0T^af(\alpha)e^{-\frac{E}{RT}}\frac{E}{RT^2}+A_0T^ae^{-\frac{E}{RT}}\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right]\\&=\frac{QVd}{M}A_0T^ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}+A_0T^ae^{-\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\frac{1}{(dT/dt)}\right]\\&=\frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0T^ae^{-\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[\left(\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)\frac{dT}{dt}+A_0T^ae^{-\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-78}$$

$T=T_b$ 时

$$q_1|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b) \tag{19-79}$$

$$\left.\frac{dq_1}{dT}\right|_{T_b}=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\right] \tag{19-80}$$

由式(19-79)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)=K'S(T_b-T_{sb}) \tag{19-81}$$

由式(19-80)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT_b}}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^ae^{-\frac{E}{RT_b}}f'(\alpha)\right]$$

$$=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta\right] \tag{19-82}$$

由式(19-81)和式(19-82)联立,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^a e^{-\frac{E}{RT_b}}f'(\alpha)\right](T_b-T_{sb})=\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta \tag{19-83}$$

由热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll1$,知 $f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$。这样,式(19-83)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-84}$$

式(19-84)两边取极限

$$\begin{aligned}\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})&=\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_e)\\&=\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\end{aligned} \tag{19-85}$$

$$\lim_{\beta\to0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-86}$$

式(19-84)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-87}$$

即

$$T_b=\frac{E-\sqrt{E^2-4R(1-a)(aR+E)T_{e0\,or\,p0}}}{2R(1-a)} \tag{19-88}$$

方程(19-88)称为基于 Kooij 方程的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-75)、$G(\alpha)=kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha)=\frac{A_0}{\beta}T^a e^{-\frac{E}{RT_b}}(T-T_0) \tag{19-89}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]+a\ln T_{ei}-\frac{E}{RT_{ei}} \tag{19-90}$$

将原始数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-90),建立规定方程组,用规定系统法求得 a 和 E,从方程(19-24)解得 T_{e0} 或 T_{p0},就可以从方程(19-88)得 T_b 值。

19.6 方　法　6

类似地,由 van't Hoff-1 方程

$$k = A_0 e^{bT} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{19-91}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 e^{bT} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-92}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M} A_0 e^{bT} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-93}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}\left[A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left(b+\frac{E}{RT^2}\right) f(\alpha) + A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} \frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right] \\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M} A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha)\left[\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) + A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-94}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1 \Big|_{T_b} = \frac{QVd}{M} A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b) \tag{19-95}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}\Big|_{T_b} = &\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} \frac{QVd}{M} A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b)\left[\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right. \\ &\left. + A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-96}$$

由式(19-95)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M} A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b) = K'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-97}$$

由式(19-96)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} \frac{QVd}{M} A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b)\left[\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right] \\ = &\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right]\end{aligned} \tag{19-98}$$

由式(19-97)和式(19-98)联立,得

$$\left[\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right] = \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-99}$$

由热分解反应 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha \ll 1$,知 $f(\alpha) = 1$,$f'(\alpha) = 0$。这样,式(19-98)可简化为

$$\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{sb}) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-100}$$

式(19-100)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{sb}) = \lim_{\beta\to 0}\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_e) = \left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{e0}) \tag{19-101}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-102}$$

式(19-100)可简化为

$$\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-103}$$

方程(19-103)称基于 van't Hoff-1 方程的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-91)、$G(\alpha)=kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha)=\frac{A_0}{\beta}e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}(T-T_0) \tag{19-104}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]+bT_{ei}-\frac{E}{RT_{ei}} \tag{19-105}$$

将原始数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-105),建立规定方程组,用规定系统法求得 b 和 E,从方程(19-24)解得 T_{e0} 或 T_{p0},就可从方程(19-103)得 T_b 值。

19.7 方　法　7

类似地,由

$$k=A_0T^ae^{bT} \tag{19-106}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha)=A_0T^ae^{bT}f(\alpha) \tag{19-107}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt}=\frac{QVd}{M}A_0T^ae^{bT}f(\alpha) \tag{19-108}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}&=\frac{QVd}{M}A_0\left[aT^{a-1}e^{bT}f(\alpha)+T^ae^{bT}\cdot b\cdot f(\alpha)+T^ae^{bT}\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right]\\&=\frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0T^ae^{bT}f(\alpha)\left[\left(\frac{a}{T}+b\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)+A_0T^ae^{bT}f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-109}$$

$T=T_b$ 时

$$q_1|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{bT_b}f(\alpha_b) \tag{19-110}$$

$$\left.\frac{dq_1}{dT}\right|_{T_b}=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{bT_b}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^ae^{bT_b}f'(\alpha)\right] \tag{19-111}$$

由式(19-110)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{bT_b} f(\alpha_b) = K'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-112}$$

由式(19-111)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{bT_b} f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 T_b^a e^{bT_b} f'(\alpha)\right]$$
$$= \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-113}$$

由式(19-112)和式(19-113)联立,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(dT/dt)_{T_b} + A_0 T_b^a e^{bT_b} f'(\alpha)\right](T_b - T_{sb}) = \left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta \tag{19-114}$$

由热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha \ll 1$,知 $f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$。这样,式(19-114)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b - T_{sb}) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-115}$$

式(19-115)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b - T_{sb}) = \lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b - T_e) = \left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b - T_{e0}) \tag{19-116}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} = 1 \tag{19-117}$$

式(19-115)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b - T_{e0}) = 1 \tag{19-118}$$

方程(19-118)称基于 $k = A_0 T^a e^{bT}$ 方程的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-106)、$G(\alpha) = kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha) = \frac{A_0}{\beta}T^a e^{bT}(T - T_0) \tag{19-119}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei} - T_{0i}}\right) = \ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right] + a\ln T_{ei} + bT_{ei} \tag{19-120}$$

将原始数据:β、T_{oi}、T_{ei}($i = 1, 2, \cdots, L$)代入方程(19-120),建立规定方程组,用规定系统法求得 a 和 b,从方程(19-24)解得 T_{e0},就可由方程(19-118)得 T_b 值。

19.8 方　法　8

类似地,由 van't Hoff-2 方程

$$k = A_0 T^a e^{bT} e^{-\frac{E}{RT}} \tag{19-121}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a e^{bT-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-122}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{bT-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \tag{19-123}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}\left[A_0 aT^{a-1} e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha) + A_0 T^a e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left(b+\frac{E}{RT^2}\right) f(\alpha)\right.\\ &\quad \left. + A_0 T^a e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} \frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right]\\ &= \frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} f(\alpha)\left[\frac{a}{T} + \left(b+\frac{E}{RT^2}\right) + A_0 T^a e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)} \frac{1}{(dT/dt)} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-124}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1 \big|_{T_b} = \frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b) \tag{19-125}$$

$$\begin{aligned}\left.\frac{dq_1}{dT}\right|_{T_b} &= \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} \frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.\\ &\quad \left. + A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-126}$$

由式(19-125)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b) = K'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-127}$$

由式(19-126)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} \frac{QVd}{M} A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.\\ &\quad \left. + A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right] = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}} K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right]\end{aligned} \tag{19-128}$$

由式(19-127)和式(19-128)联立,得

$$(T_b - T_{sb})\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)} f'(\alpha)\right] = \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-129}$$

由热分解反应 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha \ll 1$,知 $f(\alpha) = 1$,$f'(\alpha) = 0$。这样,式(19-129)可简化为

$$(T_b - T_{sb})\left(\frac{a}{T_b} + b + \frac{E}{RT_b^2}\right) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-130}$$

式(19-130)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b} + b + \frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{sb}) = \lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b} + b + \frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_e)$$

$$= \left(\frac{a}{T_b} + b + \frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{e0}) \tag{19-131}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} = 1 \tag{19-132}$$

式(19-130)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b} + b + \frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b - T_{e0}) = 1 \tag{19-133}$$

方程(19-133)称基于 van't Hoff-2 方程的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-121)、$G(\alpha) = kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha) = \frac{A_0}{\beta}T^a e^{bT-\frac{E}{RT}} f(\alpha)(T - T_0) \tag{19-134}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei} - T_{0i}}\right) = \ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right] + a\ln T_{ei} + bT_{ei} - \frac{E}{RT_{ei}} \tag{19-135}$$

将原始数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-135),建立规定方程组,用规定系统法求得 a、b 和 E,从方程(19-24)解得 T_{e0},就可从方程(19-133)得到 T_b 值。

19.9 方 法 9

类似地,由 Vogel 方程

$$k = A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}} \tag{19-136}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}} f(\alpha) \tag{19-137}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}} f(\alpha) \tag{19-138}$$

$$\frac{dq_1}{dT} = \frac{QVd}{M}\left[A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right) f(\alpha) + A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}}\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right]$$

$$= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}} f(\alpha)\left[\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right) + A_0 e^{-\frac{E}{R(T+c)}} f'(\alpha)\right] \tag{19-139}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\Big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f(\alpha_b) \tag{19-140}$$

$$\frac{dq_1}{dT}\Big|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f(\alpha_b)\left[\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f'(\alpha_b)\right] \tag{19-141}$$

由式(19-140)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f(\alpha_b) = K'S(T_b - T_{sb}) \tag{19-142}$$

由式(19-141)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f(\alpha_b)\left\{\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f'(\alpha_b)\right\} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-143}$$

由式(19-142)和式(19-143)联立,得

$$\left[\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} + A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}} f'(\alpha_b)\right] = \left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta\right] \tag{19-144}$$

由热分解反应 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha \ll 1$,知 $f(\alpha) = 1$,$f'(\alpha) = 0$。这样,式(19-144)可简化为

$$\left[\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right](T_b - T_{sb}) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-145}$$

式(19-145)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b - T_{sb}) = \lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b - T_e) = \left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b - T_{e0}) \tag{19-146}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} - \beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} = 1 \tag{19-147}$$

式(19-145)可简化为

$$\left[\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right](T_b - T_{e0}) = 1 \tag{19-148}$$

方程(19-148)称为基于 Vogel 方程的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-136)、$G(\alpha) = kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha)=\frac{A_0}{\beta}\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}(T-T_0) \tag{19-149}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]-\frac{E}{R(T_{ei}+c)} \tag{19-150}$$

设定 $c=0.15$ K,将原始数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-150),用最小二乘法解 E,从方程(19-24)解得 T_{e0},就可从方程(19-148)得到 T_b 值。

19.10 方 法 10

类似地,由动力学方程

$$k=A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\mathrm{e}^{-\frac{dE}{R(T+c)}} \tag{19-151}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\mathrm{e}^{-\frac{dE}{R(T+c)}}f(\alpha) \tag{19-152}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}f(\alpha) \tag{19-153}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}&=\frac{QVd}{M}\left\{\left[A_0aT^{a-1}\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\left(b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]f(\alpha)\right.\\&\left.\quad+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right\}\\&=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}f(\alpha)\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)\right.\\&\left.\quad+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-154}$$

$T=T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b) \tag{19-155}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\bigg|_{T_b}&=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}\right.\\&\left.\quad+A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right]\end{aligned} \tag{19-156}$$

由式(19-155)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}=A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b) \tag{19-157}$$

由式(19-156)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f(\alpha_b)\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}\right.\\&\left.\quad+A_0T_b^a\mathrm{e}^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right]=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta\right]\end{aligned} \tag{19-158}$$

由式(19-157)和式(19-158)联立,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}+A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}f'(\alpha)\right]=\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta\right] \tag{19-159}$$

由热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热爆炸开始时，$\alpha\ll1$，知 $f(\alpha)=1$，$f'(\alpha)=0$。这样，式(19-159)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-160}$$

式(19-160)两边取极限

$$\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_e)$$
$$=\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{e0}) \tag{19-161}$$

$$\lim_{\beta\to0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-162}$$

式(19-160)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-163}$$

这是一个不考虑反应初始温度(T_0)计算 T_b 的通式，它涵盖、包容、统一了方法 1～9 中所有计算 T_b 的表达式，如图 19-1 所示。

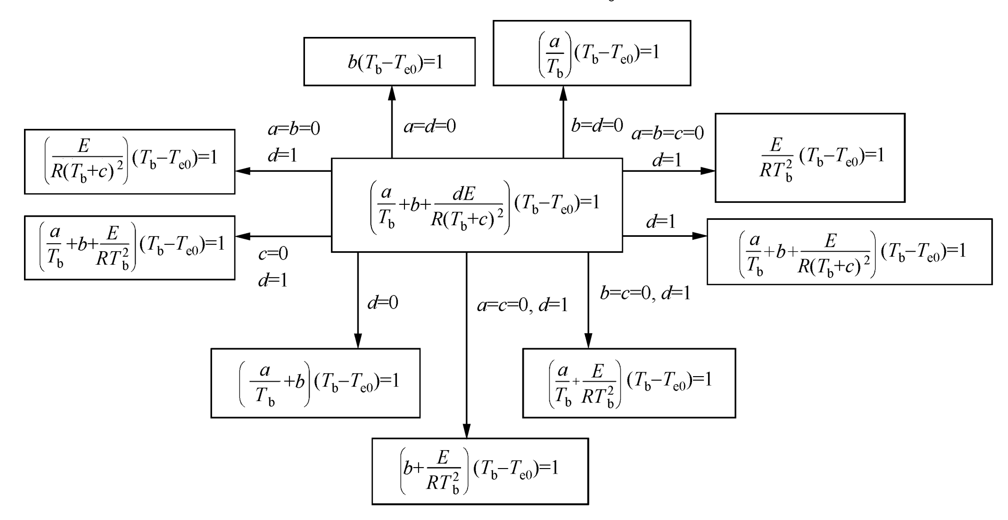


图 19-1　不考虑反应初始温度（T_0）的计算 T_b 的通式和派生式

一旦从热流曲线解得 a、b、c、d、e、T_{e0}，就可从方程(19-163)得 T_b 值。

19.11　方　法　11

类似地，由动力学方程

$$k = A_0[1+(T-T_0)b]\exp(bT) \tag{19-164}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0[1+(T-T_0)b]\exp(bT)f(\alpha) \tag{19-165}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M}A_0[1+(T-T_0)b]\exp(bT)f(\alpha) \tag{19-166}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}\Big\{A_0 b\exp(bT) + A_0[1+(T-T_0)b]b\exp(bT)f(\alpha) \\ &\quad + A_0[1+(T-T_0)b]\exp(bT)\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\Big\} \\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}\Big\{A_0 bf(\alpha)e^{bT} + A_0[1+(T-T_0)b]f(\alpha)be^{bT} \\ &\quad + A_0[1+(T-T_0)b]e^{bT}f'(\alpha)\frac{d\alpha}{\beta dt}\Big\} \\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0[1+(T-T_0)b]f(\alpha)be^{bT}\Big\{\frac{b}{1+(T-T_0)b} + b \\ &\quad + A_0[1+(T-T_0)b]e^{bT}f'(\alpha)\frac{1}{dT/dt}\Big\}\end{aligned} \tag{19-167}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 e^{bT_b}[1+(T_b-T_0)b]f(\alpha_b) \tag{19-168}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b} &= \frac{QVd}{M}A_0[1+(T_b-T_0)b]f(\alpha_b)be^{bT_b}\Big\{b\Big[\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}+1\Big] \\ &\quad + A_0[1+(T_b-T_0)b]e^{bT_b}f'(\alpha)\Big/\Big(\frac{dT}{dt}\Big)_{T_b}\Big\}\end{aligned} \tag{19-169}$$

由式(19-168)、式(19-12)和式(19-14)，知

$$\frac{QVd}{M}A_0 e^{bT_b}[1+(T_b-T_0)b]f(\alpha_b) = K'S(T_b-T_{Sb}) \tag{19-170}$$

由式(19-169)、式(19-13)和式(19-15)，知

$$\begin{aligned}&\frac{QVd}{M}A_0[1+(T_b-T_0)b]f(\alpha_b)be^{bT_b}\Big\{b\Big[\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}+1\Big] \\ &\quad + A_0[1+(T_b-T_0)b]e^{bT_b}f'(\alpha)\Big/\Big(\frac{dT}{dt}\Big)_{T_b}\Big\} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\Big[\Big(\frac{dT}{dt}\Big)_{T_b} - \beta\Big]\end{aligned} \tag{19-171}$$

由式(19-170)和式(19-171)联立,得

$$\left\{b\left[\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}+1\right]+A_0[1+(T_b-T_0)b]e^{bT_b}f'(\alpha)\bigg/\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right\}(T_b-T_{sb})$$
$$=\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta\right]\bigg/\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b} \tag{19-172}$$

由热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll 1$,知 $f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$。这样,式(19-172)可简化为

$$b\left[1+\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}\right](T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-173}$$

式(19-173)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}b\left(1+\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}\right)(T_b-T_{sb})=\lim_{\beta\to 0}b\left(1+\frac{1}{1+(T_b-T_0)b}\right)(T_b-T_e)$$
$$=b\left(1+\frac{1}{1+(T_b-T_{00})b}\right)(T_b-T_{e0}) \tag{19-174}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-175}$$

式(19-173)可简化为

$$b\left(1+\frac{1}{1+(T_b-T_{00})b}\right)(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-176}$$

式中,T_{00} 和 T_{e0} 由一组数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-24)得到,b 值由式(19-165)和式(18-16)联立,得

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{A_0}{\beta}e^{bT}[1+(T-T_0)b]f(\alpha) \tag{19-177}$$

式(19-177)重排、积分,得

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^T e^{bT}[1+(T-T_0)b]dT=\frac{A_0}{\beta}(T-T_0)e^{bT} \tag{19-178}$$

式(19-178)两边取对数,得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]+bT_{ei},\quad i=1,2,\cdots,L \tag{19-179}$$

将实验数据:β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-179),由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)$ 对 T_{ei} 作图,用最小二乘法拟合数据,从直线斜率得到,如图 19-2 所示。

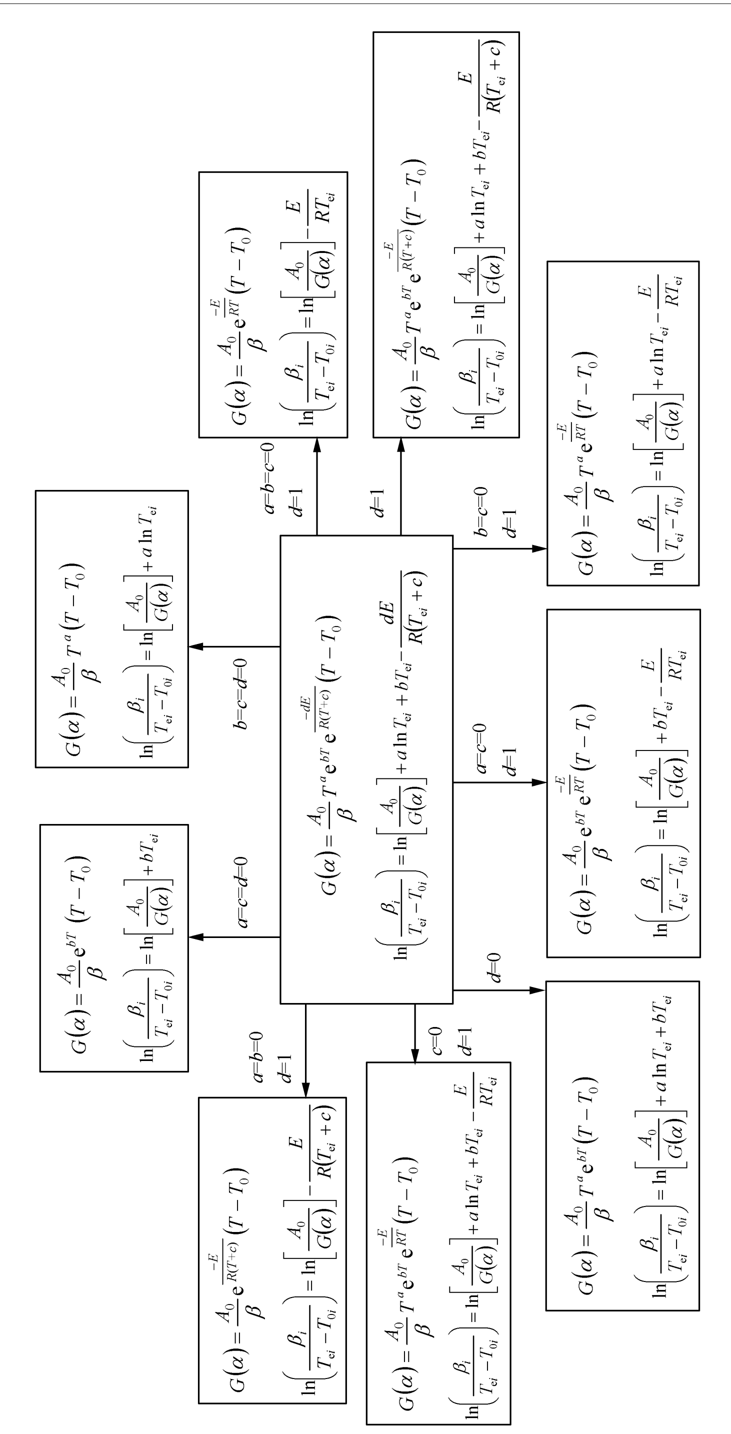


图 19-2　各种 $G(\alpha)$-T 关系式和计算 a、b、E 值的方程

19.12　方　法　12

类似地,由动力学方程

$$k = A_0 T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right] \tag{19-180}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha) \tag{19-181}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M}A_0 T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha) \tag{19-182}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT} &= \frac{QVd}{M}A_0\left\{aT^{a-1}\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha)+T^a f(\alpha)\left[\frac{a}{T}+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}\right)\right]\right.\\ &\quad\left.+T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right\}\\ &= \frac{QVd}{M}A_0 T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha)\left\{\frac{a}{T}+\frac{\frac{a}{T}+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}\right)}{1+(T-T_0)\frac{a}{T}}\right.\\ &\quad\left.+T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f'(\alpha)\frac{1}{(dT/dt)}\right\}\\ &= \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha)\left\{\left[\frac{a}{T}+\frac{\frac{a}{T}+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}\right)}{1+(T-T_0)\frac{a}{T}}\right]\right.\\ &\quad\left.(dT/dt)+T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f'(\alpha)\right\}\end{aligned} \tag{19-183}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]f(\alpha_b) \tag{19-184}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b} &= \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]\\ &\quad\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}}\right](dT/dt)_{T_b}+T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]f'(\alpha)\right\}\end{aligned} \tag{19-185}$$

由式(19-184)、式(19-12)和式(19-14),知

$$\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]f(\alpha_b)=K'S(T_b-T_{sb}) \tag{19-186}$$

由式(19-185)、式(19-13)和式(19-15),知

$$\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]f(\alpha)\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}}\right]\right.$$

$$\left.\cdot(dT/dt)_{T_b}+T_b^a\left[1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}\right]f'(\alpha)\right\}=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}K'S\left[\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta\right] \tag{19-187}$$

联立式(19-186)和式(19-187),考虑热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll1$,有 $f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$,得

$$\left[\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}}\right](T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-188}$$

式(19-188)两边取极限

$$\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}}\right)(T_b-T_{sb})$$

$$=\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\frac{a}{T_b}}\right)(T_b-T_e)$$

$$=\left(\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}-\frac{a}{T_b^2}(T_b-T_{00})}{1+(T_b-T_{00})\frac{a}{T_b}}\right)(T_b-T_{e0}) \tag{19-189}$$

$$\lim_{\beta\to0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-190}$$

式(19-188)可简化为

$$\left[\frac{a}{T_b}+\frac{\frac{a}{T_b}-\frac{a}{T_b^2}(T_b-T_{00})}{1+(T_b-T_{00}]\frac{a}{T_b}}\right](T_b-T_{e0})=1 \tag{19-191}$$

式中，T_{00} 和 T_{e0} 由一组数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-24)得到，a值由式(19-181)和式(18-16)联立,得

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A_0}{\beta}T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]f(\alpha) \tag{19-192}$$

式(19-192)重排、积分,得

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A_0}{\beta}\int_0^T T^a\left[1+(T-T_0)\frac{a}{T}\right]\mathrm{d}T=\frac{A_0}{\beta}T^a(T-T_0) \tag{19-193}$$

式(19-193)两边取对数,得

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left[\frac{A_0}{G(\alpha)}\right]+a\ln T_{ei},\quad i=1,2,\cdots,L \tag{19-194}$$

将实验数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)代入方程(19-194),由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)$ 对 $\ln T_{ei}$ 作图,用最小二乘法拟合数据,从直线斜率得到。

19.13　方　法　13

类似地,由动力学方程

$$k=A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right] \tag{19-195}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]f(\alpha) \tag{19-196}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]f(\alpha) \tag{19-197}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}=&\frac{QVd}{M}\left\{A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT^2}\right)\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]f(\alpha)\right.\\&+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[\frac{T_0}{T^2}\frac{E}{RT}+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{-E}{RT^2}\right]f(\alpha)\\&\left.+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right\}\\=&\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]\end{aligned}$$

$$\cdot f(\alpha)\left\{\left[\frac{E}{RT^2}+\frac{\frac{E}{RT^2}\frac{T_0}{T}-\frac{E}{RT^2}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)}{1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}}\right]\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]f'(\alpha)\right\} \tag{19-198}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]f(\alpha_b) \tag{19-199}$$

$$\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]$$
$$\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\frac{\frac{E}{RT_b^2}\left[\frac{2T_0}{T_b}+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.$$
$$\left.+A_0 e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]f'(\alpha_b)\right\} \tag{19-200}$$

联立式(19-199)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-200)、式(19-13)和式(19-15)，并考虑热分解反应服从：$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热爆炸开始时，$\alpha \ll 1$，$f(\alpha)=1$，$f'(\alpha)=0$，得

$$\left\{\frac{\frac{E}{RT_b}\left[\frac{2T_0}{T_b}+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right\}(T_b-T_{sb}) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-201}$$

式(19-201)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{\frac{E}{RT_b}\left[\frac{2T_0}{T_b}+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right)(T_b-T_{sb})$$
$$=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{\frac{E}{RT_b}\left[\frac{2T_0}{T_b}+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_0}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right)(T_b-T_e)$$
$$=\left\{\frac{\frac{E}{RT_b}\left[\frac{2T_{00}}{T_b}+\left(1-\frac{T_{00}}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_{00}}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right\}(T_b-T_{e0}) \tag{19-202}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} = 1 \tag{19-203}$$

式(19-201)可简化为

$$\left\{\frac{\frac{E}{RT_b}\left[\frac{2T_{00}}{T_b}+\left(1-\frac{T_{00}}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}\right]}{1+\left(1-\frac{T_{00}}{T_b}\right)\frac{E}{RT_b}}\right\}(T_b-T_{e0}) = 1 \tag{19-204}$$

或

$$\frac{E(T_b - T_{00}) + 2RT_b T_{00}}{RT_b^2 + E(T_b - T_{00})} \cdot \frac{E}{RT_b} \cdot (T_b - T_{e0}) = 1 \tag{19-205}$$

方程(19-205)称基于 $k = A_0 e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + \left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\frac{E}{RT}\right]$ 的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-195)、$G(\alpha) = kt$ 和方程(18-16)联立,得

$$G(\alpha) = \frac{A_0}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}}(T - T_0) \tag{19-206}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei} - T_{0i}}\right) = \ln\left(\frac{A_0}{G(\alpha)}\right) - \frac{E}{RT_{ei}} \tag{19-207}$$

将实验数据:β、T_{oi}、T_{ei}($i = 1, 2, \cdots, L$)代入方程(19-207),由 $\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei} - T_{0i}}\right)$ 对 $1/T_{ei}$ 作图,用最小二乘法拟合数据,从直线斜率解得 E,从方程(19-24)解得 T_{00} 和 T_{e0},就可从方程(19-205)得到 T_b 值。

19.14　方　法　14

类似地,由动力学方程

$$k = A_0 T^a e^{bT} e^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] \tag{19-208}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a e^{bT} e^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] f(\alpha) \tag{19-209}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] f(\alpha) \tag{19-210}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dq_1}{dT} = \frac{QVd}{M}&\left\{\left\{\left[A_0 aT^{a-1} e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)} + A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)}\left(b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]\right.\right.\\
&\cdot\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] + A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)}\\
&\left.\cdot\left[\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right) + (T - T_0)\left(-\frac{a}{T^2} - \frac{2E}{R(T+c)^3}\right)\right]\right\} f(\alpha)\\
&\left.+ A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right\}\\
= \frac{1}{(dT/dt)}&\frac{QVd}{M} A_0 T^a e^{\left(bT - \frac{E}{R(T+c)}\right)}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + b + \frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]
\end{aligned}$$

$$
\cdot f(\alpha)\left\{\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{R(T+c)^{2}}\right)\right.\right.
$$

$$
+\frac{\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{R(T+c)^{2}}\right)+(T-T_{0})\left(-\frac{a}{T^{2}}-\frac{2E}{R(T+c)^{3}}\right)}{1+(T-T_{0})\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{R(T+c)^{2}}\right)}\left.\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}
$$

$$
\left.+A_{0}T^{a}\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{R(T+c)}\right)}\left[1+(T-T_{0})\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{R(T+c)^{2}}\right)\right]\right\}f'(\alpha) \tag{19-211}
$$

$T = T_b$ 时

$$
q_{1}\Big|_{T_{b}}=\frac{QVd}{M}A_{0}T_{b}^{a}\mathrm{e}^{\left(bT_{b}-\frac{E}{R(T_{b}+c)}\right)}\left[1+(T_{b}-T_{0})\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)\right]f(\alpha_{b}) \tag{19-212}
$$

$$
\frac{\mathrm{d}q_{1}}{\mathrm{d}T}\bigg|_{T_{b}}=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_{b}}}\frac{QVd}{M}A_{0}T_{b}^{a}\mathrm{e}^{\left(bT_{b}-\frac{E}{R(T_{b}+c)}\right)}\left[1+(T_{b}-T_{0})\right.
$$

$$
\left.\cdot\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)\right]f(\alpha_{b})\left\{\left[\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)\right.\right.
$$

$$
+\frac{\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)+(T_{b}-T_{0})\left(-\frac{a}{T_{b}^{2}}-\frac{2E}{R(T_{b}+c)^{3}}\right)}{1+(T_{b}-T_{0})\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)}\left.\right]
$$

$$
\left.\cdot\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{b}}+A_{0}T_{b}^{a}\mathrm{e}^{\left(bT_{b}-\frac{E}{R(T_{b}+c)}\right)}\left[1+(T_{b}-T_{0})\left(\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right)\right]\right\}f'(\alpha) \tag{19-213}
$$

联立式(19-212)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-213)、式(19-13)和式(19-15),并考虑热分解反应服从:$f(\alpha)=(1-\alpha)^{n}$,热爆炸开始时,$\alpha\ll 1$,$f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$,得

$$
\left\{\left[\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right]+\frac{\left[\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right]+(T_{b}-T_{0})\left[-\frac{a}{T_{b}^{2}}-\frac{2E}{R(T_{b}+c)^{3}}\right]}{1+(T_{b}-T_{0})\left[\frac{a}{T_{b}}+b+\frac{E}{R(T_{b}+c)^{2}}\right]}\right\}
$$

$$
\cdot(T_{b}-T_{sb})=\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{b}}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_{b}}} \tag{19-214}
$$

式(19-214)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right](T_b-T_{sb})$$

$$=\lim_{\beta\to 0}\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right](T_b-T_e)$$

$$=\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+(T_b-T_{00})\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right](T_b-T_{e0}) \tag{19-215}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-216}$$

式(19-214)可简化为

$$\left\{\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right]+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right]+(T_b-T_{00})\left[-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{R(T_b+c)^3}\right]}{1+(T_b-T_{00})\left[\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right]}\right\}\cdot(T_b-T_{e0})=1 \tag{19-217}$$

方程(19-217)称基于 $k=A_0T^a e^{bT}e^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]$ 的热爆炸临界温度估算式。

由方程(19-208)和式(19-18)联立,得

$$G(\alpha)=\frac{A_0}{\beta}T^a e^{bT}e^{-\frac{E}{R(T+c)}}(T-T_0) \tag{19-218}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_{ei}-T_{0i}}\right)=\ln\left(\frac{A_0}{G(\alpha)}\right)+a\ln T_{ei}+bT_{ei}-\frac{E}{R(T_{ei}+c)} \tag{19-219}$$

设定 $c = 0.15$ K，将原始数据：β、T_{oi}、T_{ei}（$i = 1, 2, \cdots, L$）代入方程(19-219)，建立规定方程组，用规定系统法求得 a、b 和 E，从方程(19-24)解得 T_{e0}，就可由方程(19-217)得 T_b 值。

19.15　方　法　15

类似地，由动力学方程

$$k = A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right] \tag{19-220}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right] f(\alpha) \tag{19-221}$$

$$q_1 = \frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt} = \frac{QVd}{M}A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right] f(\alpha) \tag{19-222}$$

$$\begin{aligned}
\frac{dq_1}{dT} = {} & \frac{QVd}{M}\left[\left(A_0 aT^{a-1} e^{-\frac{E}{RT}} + A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\frac{E}{RT^2}\right)\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right]\right. \\
& \left. + A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right) + (T - T_0)\left(-\frac{a}{T^2} - \frac{2E}{RT^3}\right)\right]\right\} f(\alpha) \\
& + A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right]\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT} \\
= {} & \frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right] \\
& \cdot f(\alpha)\left\{\left[\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right) + \frac{\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right) + (T - T_0)\left(-\frac{a}{T^2} - \frac{2E}{RT^3}\right)}{1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)}\right]\frac{dT}{dt}\right. \\
& \left. + A_0 T^a e^{-\frac{E}{RT}}\left[1 + (T - T_0)\left(\frac{a}{T} + \frac{E}{RT^2}\right)\right] f'(\alpha)\right\}
\end{aligned} \tag{19-223}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1 + (T_b - T_0)\left(\frac{a}{T_b} + \frac{E}{RT_b^2}\right)\right] f(\alpha_b) \tag{19-224}$$

$$\begin{aligned}
\left.\frac{dq_1}{dT}\right|_{T_b} = {} & \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1 + (T_b - T_0)\left(\frac{a}{T_b} + \frac{E}{RT_b^2}\right)\right] \\
& \cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\left(\frac{a}{T_b} + \frac{E}{RT_b^2}\right) + \frac{\left(\frac{a}{T_b} + \frac{E}{RT_b^2}\right) + (T_b - T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2} - \frac{2E}{RT_b^3}\right)}{1 + (T_b - T_0)\left(\frac{a}{T_b} + \frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.
\end{aligned}$$

$$+A_0 T_b^a e^{-\frac{E}{RT_b}}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]f'(\alpha_0)\Bigg\}\tag{19-225}$$

联立式(19-224)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-225)、式(19-13)和式(19-15),并考虑热分解反应服从:$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll 1$,$f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{RT_b^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\cdot(T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}\tag{19-226}$$

或

$$\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}\tag{19-227}$$

式(19-227)两边取极限

$$\begin{aligned}&\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\\&=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_e)\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\\&=\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\end{aligned}\tag{19-228}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1\tag{19-229}$$

式(19-227)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left(1+\frac{1-(T_b-T_{00})\dfrac{\left(\dfrac{a}{T_b^2}+\dfrac{2E}{RT_b^3}\right)}{\left(\dfrac{a}{T_b}+\dfrac{E}{RT_b^2}\right)}}{1+(T_b-T_{00})\left(\dfrac{a}{T_b}+\dfrac{E}{RT_b^2}\right)}\right)=1$$

(19-230)

方程(19-230)称基于方程(19-220)的热爆炸临界温度估算式。

一旦用方程(19-90)处理原始数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)，得 a 和 E，由方程(19-24)得 T_{00} 和 T_{e0}，就可从方程(19-230)得到 T_b 值。

19.16 方　法　16

类似地，由动力学方程

$$k=A_0 e^{bT} e^{-\frac{E}{RT}}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right] \tag{19-231}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha)=A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-232}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{d\alpha}{dt}=\frac{QVd}{M}A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-233}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}=\frac{QVd}{M}\Bigg\{&A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\\&+A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)+(T-T_0)\left(\frac{-2E}{RT^3}\right)\right]\Bigg\}f(\alpha)\\&+A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\\=\frac{1}{(dT/dt)}&\frac{QVd}{M}A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\\\cdot f(\alpha)\Bigg\{&\left[\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)+\frac{\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)+(T-T_0)\left(\frac{-2E}{RT^3}\right)}{1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)}\right]\frac{dT}{dt}\\&+A_0 e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f'(\alpha)\Bigg\}\end{aligned} \tag{19-234}$$

$T=T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]f(\alpha_b) \tag{19-235}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b}=&\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]\\&\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+\frac{\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+(T_b-T_0)\left(\frac{-2E}{RT_b^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.\\&\left.+A_0e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]f'(\alpha_b)\right\}\end{aligned} \tag{19-236}$$

联立式(19-235)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-236)、式(19-13)和式(19-15),并考虑热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll1$,$f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$,得

$$\left[\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+\frac{\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+(T_b-T_0)\left(\frac{-2E}{RT_b^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right](T_b-T_{sb})=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-237}$$

或

$$\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-238}$$

式(19-238)两边取极限

$$\begin{aligned}&\lim_{\beta\to0}\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\\&=\lim_{\beta\to0}\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_e)\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\\&=\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\end{aligned} \tag{19-239}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-240}$$

式(19-238)可简化为

$$\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]=1 \tag{19-241}$$

方程(19-241)称为基于方程(19-231)的热爆炸临界温度估算式。

一旦用方程(19-105)处理原始数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)，解得 b 和 E，由方程(19-24)解得 T_{00} 和 T_{e0}，就可从方程(19-241)得到 T_b 值。

19.17 方 法 17

类似地，由动力学方程

$$k=A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right] \tag{19-242}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]f(\alpha) \tag{19-243}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]f(\alpha) \tag{19-244}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}&=\frac{QVd}{M}\Bigg\{\left[A_0aT^{a-1}\mathrm{e}^{bT}+A_0T^ab\mathrm{e}^{bT}\right]\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]\\&\quad+A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[\left(\frac{a}{T}+b\right)+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}\right)\right]\Bigg\}f(\alpha)\\&\quad+A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\Bigg\}\\&=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]\\&\quad\cdot f(\alpha)\left\{\left[\left(\frac{a}{T}+b\right)+\frac{\left(\frac{a}{T}+b\right)+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}\right)}{1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)}\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right.\\&\quad\left.+A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b\right)\right]\right\}f'(\alpha)\end{aligned} \tag{19-245}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{bT_b}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)\right]f(\alpha_b) \tag{19-246}$$

$$\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 T_b^a e^{bT_b}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)\right]$$

$$\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\left(\frac{a}{T_b}+b\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.$$

$$\left.+A_0 T_b^a e^{bT_b}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)\right]\right\}f'(\alpha) \tag{19-247}$$

联立式(19-246)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-247)、式(19-13)和式(19-15),并考虑热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,热爆炸开始时,$\alpha\ll1$,$f(\alpha)=1$,$f'(\alpha)=0$,得

$$\left[\left(\frac{a}{T_b}+b\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right](T_b-T_{sb}) = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-248}$$

或

$$\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right] = \frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-249}$$

式(19-249)两边取极限

$$\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right]$$

$$=\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b-T_e)\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right]$$

$$=\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b^2}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right] \tag{19-250}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-251}$$

式(19-249)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b^2}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+b\right)}\right]=1 \tag{19-252}$$

方程(19-252)称为基于方程(19-242)的热爆炸临界温度估算式。

一旦用方程(19-120)处理原始数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)，解得 a 和 b，由方程(19-24)解得 T_{00} 和 T_{e0}，就可从方程(19-252)得到 T_b 值。

19.18 方 法 18

类似地，由动力学方程

$$k=A_0T^a\mathrm{e}^{bT}\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right] \tag{19-253}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A_0T^a\mathrm{e}^{bT-\frac{E}{RT}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-254}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{bT-\frac{E}{RT}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-255}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}=&\frac{QVd}{M}\left\{\left\{\left[A_0aT^{a-1}\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left(b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\right.\right.\\&\cdot\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right.\\&\left.\left.+(T-T_0)\left(\frac{-a}{T^2}-\frac{2E}{RT^3}\right)\right]\right\}f(\alpha)\\&\left.+A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right\}\\=&\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}\frac{QVd}{M}A_0T^a\mathrm{e}^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]\\&\cdot f(\alpha)\left\{\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}-\frac{2E}{RT^3}\right)}{1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)}\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right.\end{aligned}$$

$$+A_0T^a e^{\left(bT-\frac{E}{RT}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{E}{RT^2}\right)\right]f'(\alpha)\Bigg\} \quad (19\text{-}256)$$

$T=T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]f(\alpha_b) \quad (19\text{-}257)$$

$$\frac{dq_1}{dT}\bigg|_{T_b}=\frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]$$

$$\cdot f(\alpha_b)\left\{\left(\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2E}{RT_b^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.$$

$$\left.+A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{RT_b}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)\right]f'(\alpha)\right\} \quad (19\text{-}258)$$

联立式(19-257)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-258)、式(19-13)和式(19-15)，并考虑热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热爆炸开始时，$\alpha\ll1$，$f(\alpha)=1$，$f'(\alpha)=0$，得

$$\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]$$

$$=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \quad (19\text{-}259)$$

式(19-259)两边取极限

$$\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]$$

$$=\lim_{\beta\to0}\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_e)\left[1+\frac{1-(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]$$

$$=\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]$$

$$(19\text{-}260)$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-261}$$

式(19-259)可简化为

$$\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b^2}+\frac{2E}{RT_b^3}\right)\Big/\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{E}{RT_b^2}\right)}\right]=1 \tag{19-262}$$

方程(19-262)称为基于方程(19-253)的热爆炸临界温度估算式。

一旦用方程(19-135)处理原始数据：β、T_{oi}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$)，解得 a、b 和 E，由方程(19-24)解得 T_{00} 和 T_{e0}，就可从方程(19-262)得到 T_b 值。

19.19 方 法 19

类似地，由动力学方程

$$k=A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right] \tag{19-263}$$

知

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-264}$$

$$q_1=\frac{QVd}{M}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-265}$$

$$\begin{aligned}\frac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}=&\frac{QVd}{M}\Bigg\{\Bigg\{A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]\\&+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)+(T-T_0)\left(\frac{-2E}{R(T+c)^3}\right)\right]\Bigg\}f(\alpha)\\&+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]\frac{\mathrm{d}f(\alpha)}{\mathrm{d}\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\Bigg\}\\=&\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)}\frac{QVd}{M}A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]\\&\cdot f(\alpha)\Bigg\{\left[\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)+(T-T_0)\left(\frac{-2E}{R(T+c)^3}\right)}{1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)}\right]\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\\&+A_0\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{E}{R(T+c)^2}\right)\right]f'(\alpha)\Bigg\}\end{aligned} \tag{19-266}$$

$T = T_b$ 时

$$q_1\Big|_{T_b} = \frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\right]f(\alpha_b) \tag{19-267}$$

$$\frac{dq_1}{dT}\Bigg|_{T_b} = \frac{1}{(dT/dt)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\right]$$

$$\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)+(T_b-T_0)\left(\frac{-2E}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}\right.$$

$$\left.+A_0 e^{-\frac{E}{R(T_b+c)}}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)\right]f'(\alpha_b)\right\} \tag{19-268}$$

联立式(19-267)、式(19-12)、式(19-14)、式(19-268)、式(19-13)和式(19-15)，并考虑热分解反应 $f(\alpha)=(1-\alpha)^n$，热爆炸开始时，$\alpha\ll 1$，$f(\alpha)=1$，$f'(\alpha)=0$，得

$$\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-\frac{2(T_b-T_0)}{R(T_b+c)}}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]=\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}} \tag{19-269}$$

式(19-269)两边取极限

$$\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{sb})\left[1+\frac{1-\frac{2(T_b-T_0)}{R(T_b+c)}}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]$$

$$=\lim_{\beta\to 0}\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_e)\left[1+\frac{1-\frac{2(T_b-T_0)}{R(T_b+c)}}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]$$

$$=\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-\frac{2(T_b-T_{00})}{R(T_b+c)}}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right] \tag{19-270}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-271}$$

式(19-269)可简化为

$$\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)(T_b-T_{e0})\left[1+\frac{1-\frac{2(T_b-T_{00})}{R(T_b+c)}}{1+(T_b-T_{00})\left(\frac{E}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]=1 \tag{19-272}$$

方程(19-272)称基于方程(19-263)的热爆炸临界温度估算式。

一旦设定 $c=0.15$ K,用方程(19-150)处理原始数据:β、T_{oi}、T_{ei}($i=1$, $2,\cdots,L$),解得 E,由方程(19-24)解得 T_{00} 和 T_{e0},就可从方程(19-272)得到 T_b 值。

19.20 方 法 20

类似地,由动力学方程通式

$$k=A_0T^a e^{bT}e^{-\frac{dE}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right] \tag{19-273}$$

知

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha)=A_0T^a e^{bT}e^{-\frac{dE}{R(T+c)}}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]f(\alpha) \tag{19-274}$$

$$\begin{aligned}\frac{dq_1}{dT}=&\frac{QVd}{M}\left\{\left\{\left[A_0aT^{a-1}e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}+A_0T^a e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\left(b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\right.\right.\\&\cdot\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]+A_0T^a e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\\&\cdot\left.\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}-\frac{2dE}{R(T+c)^3}\right)\right]\right\}f(\alpha)\\&\left.+A_0T^a e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\frac{df(\alpha)}{d\alpha}\frac{d\alpha}{dT}\right\}\\=&\frac{1}{(dT/dt)}\frac{QVd}{M}A_0T^a e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\\&\cdot f(\alpha)\left\{\left[\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)+\frac{\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)+(T-T_0)\left(-\frac{a}{T^2}-\frac{2dE}{R(T+c)^3}\right)}{1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)}\right]\right.\\&\left.\cdot\frac{dT}{dt}+A_0T^a e^{\left(bT-\frac{dE}{R(T+c)}\right)}\left[1+(T-T_0)\left(\frac{a}{T}+b+\frac{dE}{R(T+c)^2}\right)\right]\right\}f'(\alpha)\end{aligned} \tag{19-275}$$

$T=T_b$ 时

$$q_1\big|_{T_b}=\frac{QVd}{M}A_0T_b^a e^{\left(bT_b-\frac{E}{R(T_b+c)}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]f(\alpha_b) \tag{19-276}$$

$$\left.\frac{\mathrm{d}q}{\mathrm{d}T}\right|_{T_b}=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\frac{QVd}{M}A_0T_b^ae^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]$$

$$\cdot f(\alpha_b)\left\{\left[\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right.\right.$$

$$\left.+\frac{\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)}\right]\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}$$

$$\left.+A_0T_b^ae^{\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)}\left[1+(T_b-T_0)\left(\frac{a}{T_b}+b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right\}f'(\alpha)$$

(19-277)

由式(19-276)、式(19-12)和式(19-14)联立,得

$$\frac{QV\rho}{M}A_0T_b^a\exp\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)\left\{1+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right\}$$

$$\cdot f(\alpha)=k'S(T_b-T_{sb})\tag{19-278}$$

由式(19-277)、式(19-13)和式(19-15)联立,得

$$\frac{QV\rho}{M}A_0aT_b^a\exp\left(bT_b-\frac{dE}{R(T_b+c)}\right)\left\{1\right.$$

$$\left.+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right\}\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.$$

$$\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}$$

$$=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}k'S\left(\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta\right)\tag{19-279}$$

由式(19-278)和式(19-279)联立,得

$$(T_b-T_{sb})\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.$$

$$\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}$$

$$=\frac{1}{(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}}\left(\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)_{T_b}-\beta\right)\tag{19-280}$$

式中,$(\mathrm{d}T/\mathrm{d}t)_{T_b}$ 为热分解转向热爆炸时试样的升温速率。

热分解开始转向热爆炸时，环境温度 T_{sb} 接近 DSC 曲线的外推始点温度 T_e，当 $\beta \to 0$ 时，可用 T_{e0} 代替 T_{sb}。通过对方程(19-280)两边取极限

$$\begin{aligned}
&\lim_{\beta\to 0}(T_b - T_{sb})\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.\\
&\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}\\
&=\lim_{\beta\to 0}(T_b - T_e)\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.\\
&\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_0)\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_0)\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}\\
&=(T_b - T_{e0})\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.\\
&\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_{00})\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}
\end{aligned} \tag{19-281}$$

$$\lim_{\beta\to 0}\frac{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}-\beta}{\left(\frac{dT}{dt}\right)_{T_b}}=1 \tag{19-282}$$

方程(19-280)可简化成

$$\begin{aligned}
&(T_b - T_{e0})\left\{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]\right.\\
&\left.+\frac{\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]+(T_b-T_{00})\left(-\frac{a}{T_b^2}-\frac{2dE}{R(T_b+c)^3}\right)}{1+(T_b-T_{00})\left[\frac{a}{T_b}+\left(b+\frac{dE}{R(T_b+c)^2}\right)\right]}\right\}=1
\end{aligned} \tag{19-283}$$

方程(19-283)描述了 a、b、c、d、T_{00}、T_{e0}、E 和 T_b 的关系，是考虑反应物初始温度（T_0）计算热爆炸临界温度（T_b）的通式，它涵盖、包容、统一了方法 11～19 中所有估算 T_b 的公式，如图 19-3 所示。

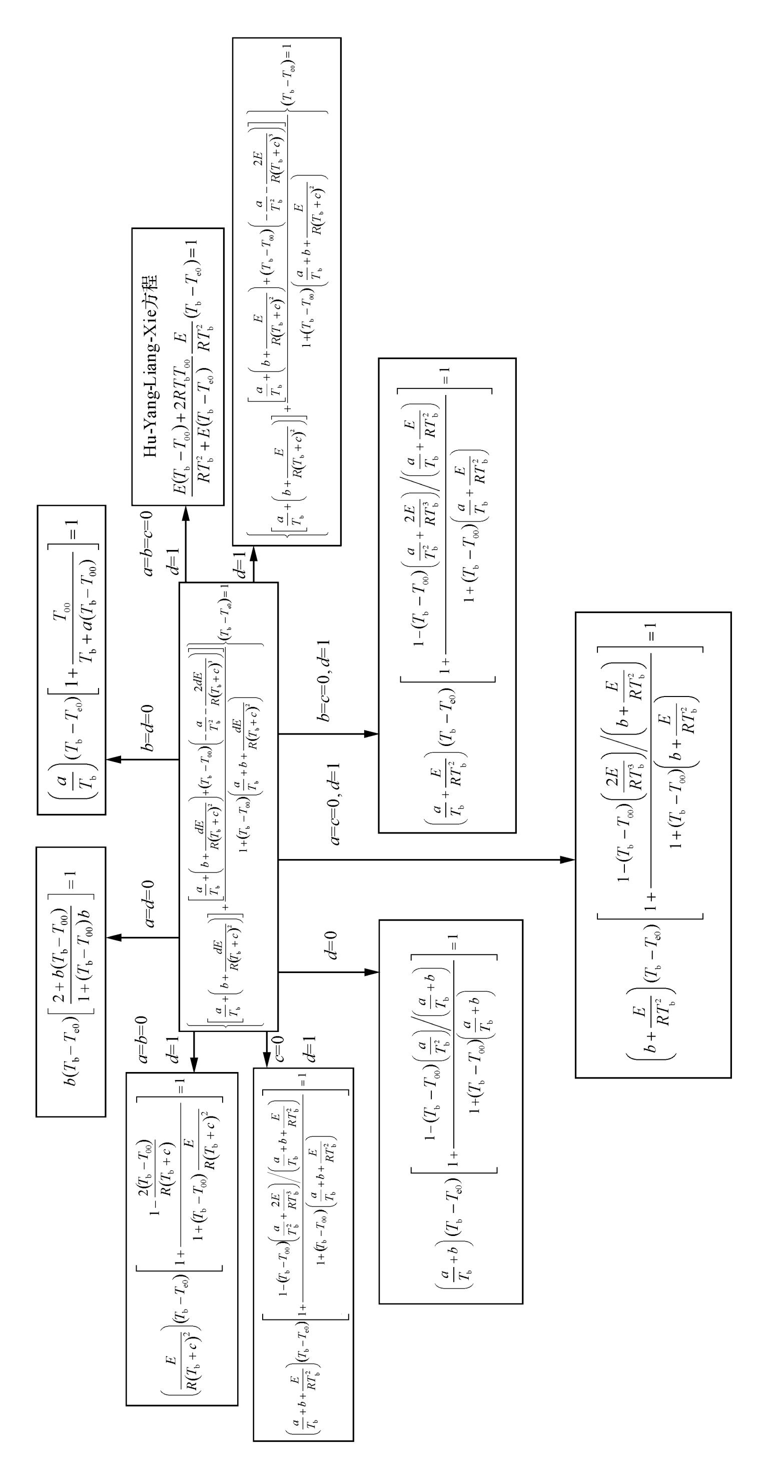


图 19-3　考虑反应初始温度（T_0）的计算 T_b 的通式和派生式

一旦从热流曲线算得 a、b、c、d、T_{00}、T_{e0} 和 E 就可由方程(19-287)得 T_b 值。

19.21　计算实例

19.21.1　呋喃环化合物的计算结果[191]

7 种呋喃环化合物:1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂双呋喃[3,4-c:3′,4′-h]十氢化萘(Ⅰ),1,4,5,8-四氮杂双呋喃[3,4-c:3′,4′-h]十氢化萘(Ⅱ),1,3,4-三硝基咪唑烷酮[4,5-b]呋喃[3,4-e]哌嗪(Ⅲ),咪唑烷酮[4,5-b]呋喃[3,4-e]哌嗪(Ⅳ),1,3,4,8-四硝基咪唑烷酮[4,5-b]呋喃[3,4-e]哌嗪(Ⅴ),1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂萘呋喃[3,4-b]十氢化萘(Ⅵ),1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂呋喃[3,4-f]环庚烷(Ⅶ)的测定值 β、T_{0i}、T_{ei}($i=1,2,\cdots,L$),方程(19-179)、方程(19-194)、方程(19-207)、方程(19-27)、方程(19-44)和 Ozawa 法算得的 a、b、E,$\beta\to 0$ 的 T_{00}、T_{e0} 和 T_{p0} 值,将上述数值代入方程(19-176)、方程(19-191)、方程(19-205)、方程(19-22)、方程(19-40)、方程(19-57),所得的 T_b 值示于表 19-4 中。

因为 6 个计算式所得的 T_b 值彼此接近,而非等温 DSC 法的方程(19-205)和方程(19-57)所得的计算值和小药量固体炸药热爆炸临界温度的测定值相差 5%。因此,可认为方程(19-176)、方程(19-191)、方程(19-22)和方程(19-40)也适合 EMs 的 T_b 值计算。

以 T_b 为判据,7 种呋喃环化合物对热抵抗能力的次序为:Ⅱ>Ⅳ>Ⅲ>Ⅶ>Ⅴ>Ⅵ>Ⅰ。

19.21.2　氮杂环丁烷硝基衍生物的计算结果[192]

7 个氮杂环丁烷硝基衍生物的测定结值(β、T_{0i}、T_{ei}、T_{pi},$i=1,2,\cdots,L$),$\beta\to 0$ 的 T_{00}、T_{e0} 和 T_{p0} 值,方程(19-194)、方程(19-179)、方程(19-207)、方程(19-44)、方程(19-27)、Ozawa 法算得的 a、b 和 E 值,方程(19-176)、方程(19-191)、方程(19-205)、方程(19-22)、方程(19-40)、方程(19-57)所得的 T_b 值列在表 19-5 中。

由此可知,7 种氮杂环丁烷硝基衍生物对热抵抗能力的次序为:6>7>5>4>3>2>1。

19.21.3　硝仿系炸药的计算结果

硝仿系炸药的热爆炸临界温度计算值如表 19-6 所示。

表 19-4　7 种呋喃环化合物的热爆炸临界温度和活化能热力学参数

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	方程(19-24)			b	a	E/(kJ·min^{-1})	b	a	E/(kJ·min^{-1})	T_b/K					
					T_{00}/K	T_{e0}/K	T_{p0}/K	方程(19-179)	方程(19-194)	方程(19-207)	方程(19-27)	方程(19-44)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
Ⅰ	2.125	342.08	348.83	361.68	335.98	342.56	355.29	0.0724	26.37	79.85	0.0737	25.85	81.67(1)	352.00	351.85	351.49(3)	355.65	356.35	355.92(5)
	5.00	353.15	359.80	372.90									(77.3)(2)			(351.99)(4)			(356.78)(6)
	10.60	363.02	370.02	383.27															
	21.85	373.52	380.47	393.82															
Ⅱ	2.135	458.61	480.46	492.96	455.33	477.08	488.85	0.0896	44.16	180.95	0.0901	43.45	184.5	485.89	485.90	485.75	487.94	488.32	488.05
	5.00	471.15	493.15	505.15									(173.1)			(486.28)			(488.83)
	10.75	475.24	497.39	510.64															
	22.15	484.85	507.00	518.95															
Ⅲ	2.222	451.65	462.50	472.15	447.17	458.19	467.56	0.1299	61.20	239.76	0.1291	59.85	231.9	464.05	464.03	464.18	465.81	465.98	466.11
	5.571	458.65	469.20	479.15									(226.7)			(464.31)			(466.30)
	10.50	464.45	474.90	485.15															
	22.89	469.55	480.30	490.15															
Ⅳ	1.040	427.30	471.65	485.90	422.58	465.38	479.73	0.0759	37.27	151.95	0.0756	36.09	156.3	476.39	476.30	475.92	478.26	478.64	477.83
	2.085	435.40	478.90	492.40									(143.8)			(476.80)			(479.01)
	5.290	445.65	491.00	504.40															
	10.32	458.70	501.55	514.40															
	20.55	466.30	510.25	523.40															

续表

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	方程(19-24)			b	a	E/(kJ·min^{-1})	b	a	E/(kJ·min^{-1})	T_b/K					
					T_{00}/K	T_{e0}/K	T_{p0}/K	方程(19-179)	方程(19-194)	方程(19-207)	方程(19-27)	方程(19-44)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
Ⅴ	0.8659	393.50	409.00	412.15	391.17	406.54	409.83	0.1868	77.99	270.68	0.1888	77.86	263.9	410.95	410.93	411.01	411.77	411.83	411.96
	2.000	396.85	412.70	415.65									(260.3)			(411.06)			(412.03)
	5.037	401.72	417.79	420.65															
	10.83	405.65	421.90	425.15															
	22.71	410.15	426.15	429.15															
Ⅵ	1.032	381.00	401.15	412.65	377.85	398.37	409.96	0.1503	61.88	211.79	0.1493	60.50	214.0	403.90	403.87	403.78	404.96	405.06	404.84
	2.136	385.35	405.30	416.15									(200.1)			(404.13)			(405.31)
	5.306	390.50	410.15	421.15															
	11.04	394.75	415.00	426.15															
	21.07	402.15	421.70	432.65															
Ⅶ	1.102	400.85	416.30	428.15	398.10	413.81	425.62	0.1886	80.05	282.49	0.1889	79.20	275.4	418.20	418.18	418.26	419.04	419.10	419.18
	2.146	403.00	419.00	431.15									(269.1)			(418.35)			(419.31)
	5.083	407.76	423.15	435.15															
	10.87	411.95	427.40	439.15															
	23.88	416.65	432.50	445.15															

注：(1) E 值由 $\ln\beta_i$-$1/T_{pi}$ 关系算得；

(2) 括号内数据由方程(9-24)用 $\ln\beta_i$-$1/T_{ei}$ 关系算得；

(3) T_b 值由方程(9-42)用 T_{00}、T_{e0}和 E 算得；

(4) 括号内数据由方程(9-19)用 $\ln\beta_i$-$1/T_{ei}$ 关系得到的 T_{00}、T_{e0}和 E 算得；

(5) T_b 值由 T_{e0}和 $\ln\beta_i$-$1/T_{pi}$ 关系得到的 E 值数据得到；

(6) 括号内数据由 T_{e0}和 $\ln\beta_i$-$1/T_{ei}$ 关系得到的 E 值数据得到。

表 19-5　7 个氮杂环丁烷硝基衍生物的热爆炸计算值

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	方程(19-24)			a	b	E/(kJ·mol^{-1})	a	b	E/(kJ·mol^{-1})	T_b/K					
					T_{00}/K	T_{e0}/K	T_{p0}/K	方程(19-194)	方程(19-179)	方程(19-207)	方程(19-44)	方程(19-27)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
1	3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(DNAZN)																		
	0.9691	377.60	385.10	387.60	373.02	380.46	383.07	33.0535	0.0817	111.02	32.0566	0.0817	105.6	388.99	388.81	388.62	392.34	392.71	392.99
	1.996	383.55	390.80	393.30												(389.02)*			
	5.292	393.70	401.05	403.30															
	10.62	403.25	410.4	412.55															
	22.17	415.60	423.05	425.40															
2	3,3-二硝基氮杂环丁烷苦味酸盐(DNAZPAC)																		
	0.9924	380.60	388.65	397.15	374.93	383.00	391.59	28.1782	0.0687	96.03	27.1804	0.0687	91.32	393.07	392.83	392.59	397.05	397.63	397.94
	1.968	388.75	396.60	405.05												(393.07)*			
	5.256	401.25	409.15	417.40															
	10.28	413.70	421.65	429.80															
	20.86	424.37	432.30	440.65															
3	3,3-二硝基氮杂环丁烷-3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮盐(DNAZNTO)																		
	0.9925	389.15	401.20	417.20	383.35	395.16	411.15	33.9975	0.0807	118.88	32.9938	0.0807	113.00	404.19	403.98	403.79	407.20	407.51	407.76
	2.016	397.50	409.85	425.65												(404.21)*			
	5.133	406.99	419.54	435.40															
	10.53	414.15	426.40	442.20															
	20.72	427.70	440.15	455.90															
4	1,3-二(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷(BDNAZDNP)																		
	0.9955	392.15	406.70	417.65	388.69	403.51	412.44	40.8143	0.0967	143.09	39.8190	0.0967	136.10	411.39	411.32	411.25	413.61	413.91	414.26
	1.9355	405.30	419.00	424.00												(411.62)*			
	5.110	410.40	424.00	434.30															
	10.28	419.15	432.95	443.00															
	20.52	425.30	438.70	448.90															

续表

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	方程(19-24)			a	b	E/(kJ·mol^{-1})	a	b	E/(kJ·mol^{-1})	T_b/K					
					T_{00}/K	T_{e0}/K	T_{p0}/K	方程(19-194)	方程(19-179)	方程(19-207)	方程(19-44)	方程(19-27)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
5	1-(2′,2′,2′-三硝基乙基)-3,3-二硝基氮杂环丁烷(TNDNAZ)																		
	0.9655	408.60	414.40	425.90	403.74	409.54	421.11	39.1839	0.0910	140.22	38.1865	0.0910	133.4	417.11	416.97	416.83	420.26	420.55	420.86
	1.970	415.40	421.15	432.70												(417.19)*			
	4.966	425.05	430.75	442.15															
	10.05	434.90	440.50	451.90															
	20.54	441.15	447.15	459.15															
6	3,3-二硝基氮杂环丁烷高氯酸盐(DNAZPC)																		
	1.010	424.70	440.90	449.40	422.66	438.84	447.37	52.1147	0.1145	197.07	51.1131	0.1145	187.4	445.69	445.64	445.60	447.41	447.60	447.92
	2.059	429.20	445.45	453.25												(445.92)*			
	6.912	436.60	452.95	460.95															
	10.86	442.05	458.50	466.50															
	22.01	451.55	468.00	475.90															
7	1-(3′,3′-二硝基氮杂环丁基)-2,2-二硝基丙烷(DNAZDNP)																		
	1.005	400.15	416.65	447.90	390.02	406.55	438.13	25.9958	0.0588	95.42	24.9947	0.0588	90.74	418.96	418.61	418.24	422.92	423.49	423.63
	2.047	409.15	425.70	457.90												(418.83)*			
	5.130	426.25	442.80	474.15															
	10.43	435.15	451.90	483.50															
	21.16	451.75	468.65	500.90															

* 括号内的数据由方程(19-207)和方程(19-205)算得。

表 19-6　6 个硝仿系炸药的热爆炸临界温度计算值[193]

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	方程(19-24)		a	b	E/(kJ·mol^{-1})	a	b	E/(kJ·mol^{-1})	T_b/K					
				T_{00}/K	T_{e0}/K	方程(19-194)	方程(19-179)	方程(19-207)	方程(19-44)	方程(19-27)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
1	二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA)																
	1.053	443.15	445.15	439.70	441.70	48.8571	0.1072	185.12	47.8571	0.10720	176.0	447.71	447.71	447.96	451.03	451.13	451.32
	2.105	451.15	453.15											(449.98)*			
	5.294	458.15	460.15														
	10.56	465.15	467.15														
2	4,4,4-三硝基丁酸-2,2,2-三硝基丁酯(TNETB)																
	2.09	401.15	419.15	394.65	412.53	29.6023	0.0677	107.47	27.9445	0.06622	99.95	423.57	423.46	424.13	427.63	427.84	427.75
	5.24	411.15	429.15											(423.35)*			
	10.77	423.15	441.15														
	22.14	437.15	454.15														
3	二(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛(BTNF)																
	2.115	401.65	439.15	396.34	434.97	33.1043	0.0726	125.40	32.2176	0.07285	119.7	446.30	446.31	446.86	448.70	448.90	448.97
	5.353	414.15	452.15											(446.33)*			
	10.87	421.15	458.15														
	22.38	434.15	472.15														

续表

试样号	β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	方程(19-24)		a	b	E/(kJ·mol^{-1})	a	b	E/(kJ·mol^{-1})	T_b/K					
				T_{00}/K	T_{e0}/K	方程(19-194)	方程(19-179)	方程(19-207)	方程(19-44)	方程(19-27)	Ozawa法	方程(19-176)	方程(19-191)	方程(19-205)	方程(19-22)	方程(19-40)	方程(19-57)
4	二(2,2,2-三硝基乙基)硝胺(BTNNA)																
	2.128	366.15	383.15	360.19	378.04	33.0115	0.0829	109.21	31.0453	0.08050	100.8	387.25	387.19	387.84	390.46	390.62	390.63
	5.263	376.15	392.15											(387.12)*			
	10.91	486.15	401.15														
	22.22	396.15	412.15														
5	N-(2,2,2-三硝基乙基)-N-硝基-氨基乙酸三硝基乙酯(TNTNNA)																
	1.081	405.15	443.15	399.50	438.06	38.5423	0.0834	148.01	36.7495	0.08167	137.8	448.07	447.97	448.57	450.30	450.31	450.29
	2.131	416.15	453.15											(447.88)*			
	5.385	425.15	461.15														
	10.91	435.15	470.15														
	21.72	445.15	481.15														
6	四(2,2,2-三硝基乙基)原酸酯(TTNOE)																
	1.083	413.15	434.15	407.52	429.67	35.9777	0.0796	135.09	36.9250	0.08394	135.4	439.47	439.39	439.28	441.58	441.63	441.65
	2.076	421.15	441.15											(439.31)*			
	5.128	430.15	450.15														
	10.56	438.15	463.15														
	21.88	446.15	469.15														

* 括号内的数据由方程(19-207)和方程(19-205)算得。

由此可见,6 种硝仿等炸药对热的抵抗能力次序为:BTNEDA≈TNTNHA＞BTNF＞TTNOE＞TNETB＞BTNNA。

习　题

19-1　从 1,2,4-三唑硝酸盐(1a)、1,2,3-三唑硝酸盐(1b)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐(2a)、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐(2b)的非等温热流曲线采集到放热分解反应过程的原始数据:

样品	β/(K·min^{-1})	T_e/K	T_p/K	$-\Delta H$/(kJ·mol^{-1})
1a	0.15	434.91	452.65	78.18
	0.20	440.94	456.27	79.59
	0.40	446.42	463.91	75.94
	0.50	448.87	468.51	77.37
				平均值 575.32J·g^{-1}
1b	0.20	378.62	387.80	217.95
	0.30	381.90	391.01	225.79
	0.40	383.44	393.96	224.96
	0.50	384.17	396.06	221.99
				平均值 1704.26J·g^{-1}
2a	0.15	482.23	518.36	365.40
	0.20	487.67	522.06	367.80
	0.30	490.99	527.74	369.34
	0.40	496.01	533.91	361.56
				平均值 2041.31J·g^{-1}
2b	0.10	425.95	432.15	890.28
	0.30	432.44	442.13	916.96
	0.40	435.24	444.97	898.40
	0.50	437.78	447.12	917.06
				平均值 4025.41J·g^{-1}

(1) 试用 Kissinger 法、Ozawa 法计算 1a、1b、2a、2b 放热反应的动力学参数;

(2) 计算 1a、1b、2a、2b 在 T_{p0} 时的 $\Delta S^{\neq}$、$\Delta H^{\neq}$、$\Delta G^{\neq}$;

(3) 估算各盐的自加速分解温度(T_{SADT})、热爆炸临界温度(T_b)和绝热至爆时间(t)。

19-2　试由系统得热、散热与系统温度的关系,导出 Semenov 热自燃(热爆炸)公式

$$\frac{dQAEe^{-\frac{E}{RT_0}}}{\alpha\frac{S}{V}RT_0^2}=\frac{1}{e}=\Psi$$

19-3　试由 Semenov 热爆炸公式，导出热爆炸临界环境温度解析式

$$T_{acr} = \frac{-E}{2R \cdot \text{Lambert } W\left(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA}}\right)}$$

19-4　根据 G(FOX-7)非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	191.16	195.09	195.81
5.0	195.20	198.71	198.80
10.0	201.71	205.54	205.79
15.0	207.01	212.02	212.75

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

19-5　根据 Rb(FOX-7)·H_2O 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	205.28	211.21	211.31
5.0	216.30	219.08	219.93
10.0	221.74	227.58	227.58
15.0	227.01	233.07	233.58

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

19-6　根据 Cs(FOX-7)·H_2O 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	218.13	219.37	219.47
5.0	224.53	226.39	226.50
10.0	232.61	234.89	234.67
15.0	237.41	239.67	239.90

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

19-7　根据AHDNE非等温DSC测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	83.60	98.03	107.61
5.0	88.89	101.61	112.95
7.5	94.57	108.14	116.16
10.0	97.07	108.81	117.97

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-8　根据K(AHDNE)非等温DSC测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	154.31	167.98	170.06
5.0	161.16	173.42	175.40
7.5	165.81	176.89	178.81
10.0	167.37	179.80	181.87
15.0	171.11	183.50	185.61

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-9　根据APHDNE非等温DSC测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	213.58	235.19	239.48
5.0	217.50	241.15	244.67
10.0	221.58	244.85	249.68
15.0	224.13	245.51	253.62

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-10　根据 AMFOX-7 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	204.80	239.10	242.44
5.0	206.12	244.46	248.12
7.5	214.95	248.75	255.90
10.0	221.13	252.94	258.97

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-11　根据 AEFOX-7 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	137.29	137.92	141.74
5.0	138.42	139.11	144.61
10.0	139.92	141.22	151.37
15.0	141.54	142.77	155.98

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-12　根据 DNDZ 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	217.42	253.57	256.82
5.0	219.79	254.56	262.92
10.0	220.68	256.64	267.60
15.0	221.52	257.75	272.57

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-13　根据 K(DNDZ)非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	182.39	203.13	211.39
5.0	189.21	211.76	219.26
10.0	194.51	220.43	227.72
20.0	205.19	229.31	238.17

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-14　根据 DNMDZ 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	183.92	212.44	237.83
5.0	185.24	220.59	248.13
10.0	186.11	227.98	260.34
15.0	187.47	232.82	268.41

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-15　根据 DNDP 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	201.54	234.10	236.41
5.0	210.26	241.99	242.97
10.0	223.52	250.04	251.30
15.0	228.42	254.29	255.31

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_O、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)。

19-16　根据 DNDH 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	194.96	211.77	212.98
5.0	203.56	216.08	217.48
10.0	208.48	217.46	219.65
15.0	217.72	220.91	223.86

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

19-17　根据(NH_4)DNMT 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	150.84	176.95	189.88
5.0	156.93	182.38	198.21
10.0	163.83	192.91	209.52
20.0	171.47	206.29	215.29

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

19-18　根据 DDNI 非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0 /℃	T_e /℃	T_p /℃
2.5	170.44	181.04	181.19
5.0	175.66	184.21	184.33
10.0	179.45	188.55	188.81
15.0	183.68	191.29	191.64

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）。

第 20 章　含能材料热点起爆临界温度的估算方法

热点起爆临界温度(the critical temperature of hot-spot initiation，$T_{cr,hot\text{-}spot}$)是评价 EMs 热安全性的重要参数。在估算这个参数方面，Bruckman 和 Guillet[214]提出了估算 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值的数学模型和影响 T_{cr} 值的因素。胡荣祖等[215]在文献[214]的基础上演推了计算 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值的 Brucman-Guillet 表达式，编制了计算 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值的计算机程序，用所编程序的计算结果核实了文献数据，报道了一些 EMs 的 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值。

20.1　球形热点起爆临界温度估算式的导出途径

由 EMs 放热分解反应的通式

$$\text{EMs(s)} \longrightarrow \text{B(s)} + \text{C(g)} \tag{20-1}$$

和边界条件

$$\begin{array}{llll} t=0 & c_0 & \alpha_0=0 & H_0=0 \\ t=t & c & \alpha & H \\ t=\infty & c_\infty & \alpha_\infty=1 & H_\infty \end{array} \tag{20-2}$$

知反应进度 (α) 与反应能量 (H) 变化的关系[216]

$$\frac{c_0-c}{c_0-c_\infty}=\frac{\alpha_0-\alpha}{\alpha_0-\alpha_\infty}=\frac{H_0-H}{H_0-H_\infty} \tag{20-3}$$

将边界条件(20-2)用于式(20-3)，得

反应进度表达式

$$\alpha=\frac{c_0-c}{c_0}=\frac{H}{H_0} \tag{20-4}$$

体系放热量表达式

$$H=H_\infty\left(\frac{c_0-c}{c_0}\right)=H_\infty\left(1-\frac{c}{c_0}\right)=V\rho Q\left(1-\frac{c}{c_0}\right) \tag{20-5}$$

式中，c 为 t 时反应物的分数；c_0 和 c_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应物的分数；α 为 t 时已反应物的分数；α_0 和 α_∞ 分别为反应开始和反应结束时已反应物的分数；H 为 t 时反应体系的放热量，J；H_0 和 H_∞ 分别为反应开始和反应结束时反应体系的放热量，J；V 为反应物的装填体积，cm^3；ρ 为反应物的密度，$g \cdot cm^{-3}$；Q 为反应物的分解热，$J \cdot g^{-1}$。

视分解反应(20-1)为一级反应,则反应速率可表示为

$$-\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}t}=kc \tag{20-6}$$

式中,k 为反应速率常数。

据此,可知

$$-\frac{\mathrm{d}c}{c}=k\mathrm{d}t \tag{20-7}$$

$$-\int_{c_0}^{c}\frac{\mathrm{d}c}{c}=\int_{t_0}^{t}A\mathrm{e}^{-E/RT}\mathrm{d}t \tag{20-8}$$

$$-(\ln c-\ln c_0)=A\mathrm{e}^{-E/RT}(t-t_0) \tag{20-9}$$

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right)=-A\mathrm{e}^{-E/RT}(t-t_0) \tag{20-10}$$

$$c=c_0\mathrm{e}^{[-(t-t_0)A\mathrm{e}^{-E/RT}]} \tag{20-11}$$

式中,$k=A\mathrm{e}^{-E/RT}$,E 为分解反应的表观活化能,$\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$;A 为表观指前因子,$\mathrm{s^{-1}}$;R 为普适气体常量,8.314$\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$。

式(20-10)代入式(20-4),得球形热点产热表达式

$$q_{\text{heat production}}=H=V\rho Q\left(1-\frac{c_0}{c}\right)=V\rho Q\{1-\exp[-(t-t_0)A\mathrm{e}^{-E/RT}]\}$$
$$=\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right)\rho Q\{1-\exp[-(t-t_0)A\mathrm{e}^{-E/RT}]\} \tag{20-12}$$

式中,a 为热点半径,cm。

热点放出的热量,经时间 t 后在热点外 r 处,使厚度为 $\mathrm{d}r$ 的一薄层球壳材料得到 $4\pi r^2\rho c_p\theta_r\mathrm{d}r$ 的热量。因此,热点失热量应为

$$q_{\text{heat loss}}=\int_a^{\infty}S_{球}\rho c_p\theta_r\mathrm{d}r=\int_a^{\infty}4\pi r^2\rho c_p\theta_r\mathrm{d}r \tag{20-13}$$

式中,$S_{球}$ 为球面积,$\mathrm{cm^2}$;θ_r 为 r 处的温升,K;c_p 为 EMs 的比热容,$\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$。

为求式(20-13)中的 θ_r 值,考虑热传导方程

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\theta}{\partial t}=\dfrac{\lambda}{\rho c_p}\left(\dfrac{\partial^2\theta}{\partial r^2}+\dfrac{2}{r}\dfrac{\partial\theta}{\partial r}\right)\\ \left.\dfrac{\partial\theta}{\partial t}\right|_{t=0}=f(r),\quad r>a\\ \left.\dfrac{\partial\theta}{\partial r}\right|_{r=a}=\phi(t),\quad t>0\end{cases} \tag{20-14}$$

式中,λ 为 EMs 的热导率,$\mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$。

令 $B=\dfrac{\lambda}{\rho c_p}$,$\theta=\theta_1+\theta_2$

$$\theta_1 \text{ 满足} \begin{cases} \dfrac{\partial \theta_1}{\partial t} = B\left(\dfrac{\partial^2 \theta_1}{\partial r^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{\partial \theta_1}{\partial r}\right) \\ \theta_1 \big|_{t=0} = f(r), \quad r > a \end{cases} \tag{20-15}$$

$$\theta_2 \text{ 满足} \begin{cases} \dfrac{\partial \theta_2}{\partial t} = B\left(\dfrac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2} + \dfrac{2}{r}\dfrac{\partial \theta_2}{\partial r}\right) \\ \theta_2 \big|_{r=a} = \phi(t), \quad t > 0 \end{cases} \tag{20-16}$$

令 $v_1 = r \cdot \theta_1$，所以 v_1 满足

$$\begin{cases} \dfrac{\partial v_1}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 v_1}{\partial r^2} \\ v_1 \big|_{t=0} = rf(r), \quad r > a \end{cases} \tag{20-17}$$

$v_2 = r \cdot \theta_2$，v_2 满足

$$\begin{cases} \dfrac{\partial v_2}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 v_2}{\partial r^2} \\ v_2 \big|_{r=a} = a\phi(t), \quad t > 0 \end{cases} \tag{20-18}$$

因为

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad -\infty < r < +\infty \\ u \big|_{t=0} = rf(r) \end{cases}$$

的解为

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi B t}}\int_{-\infty}^{+\infty} r' f(r') \mathrm{e}^{-(r-r')^2/4Bt} \mathrm{d}r' \tag{20-19}$$

所以半无界问题

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad r > 0 \\ u \big|_{t=0} = rf(r) \end{cases}$$

的解为

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi B t}}\int_{0}^{+\infty} r' f(r') \left(\mathrm{e}^{-(r-r')^2/4Bt} - \mathrm{e}^{-(r+r')^2/4Bt}\right) \mathrm{d}r' \tag{20-20}$$

通过平移变换有 $r > a$ 的半无界问题

$$\begin{cases} \dfrac{\partial v}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 v}{\partial r^2}, \quad r > a \\ v \big|_{t=0} = rf(r) \end{cases} \tag{20-21}$$

的解为

$$v = \frac{1}{2\sqrt{\pi B t}}\int_{a}^{+\infty} r' f(r') \left(\mathrm{e}^{-(r-r')^2/4Bt} - \mathrm{e}^{-(r+r'-2a)^2/4Bt}\right) \mathrm{d}r' \tag{20-22}$$

进一步有

$$\theta_1=\frac{1}{2r\cdot\sqrt{\pi Bt}}\int_a^{+\infty}r'f(r')\left(e^{-(r-r')^2/4Bt}-e^{-(r+r'-2a)^2/4Bt}\right)dr' \tag{20-23}$$

因为

$$\begin{cases}\dfrac{\partial u}{\partial t}=B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, & r>0\\ u|_{r=0}=a\phi(t)\end{cases}$$

的解为

$$u=\frac{r}{2\sqrt{\pi B}}\int_0^r\frac{e^{-r^2/4B(t-\lambda)}}{(t-\lambda)^{3/2}}d\lambda \tag{20-24}$$

令 $\dfrac{r}{2\sqrt{B(t-\lambda)}}=\mu, t-\lambda=\dfrac{r^2}{4B\mu^2}$，所以

$$u=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{r/2\sqrt{\pi B}}^{+\infty}a\cdot\phi\left(t-\frac{r^2}{4B\mu^2}\right)e^{-\mu^2}d\mu \tag{20-25}$$

通过平移变换，问题

$$\begin{cases}\dfrac{\partial v_2}{\partial t}=B\dfrac{\partial^2 v_2}{\partial r^2}\\ v_2|_{r=a}=a\phi(t)\end{cases}$$

的解为

$$v_2=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{(r-a)/2\sqrt{\pi B}}^{+\infty}a\cdot\phi\left(t-\frac{(r-a)^2}{4B\mu^2}\right)e^{-\mu^2}d\mu \tag{20-26}$$

进一步有

$$\theta_2=\frac{2a}{r\sqrt{\pi}}\int_{(r-a)/2\sqrt{\pi B}}^{+\infty}\phi\left(t-\frac{(r-a)^2}{4B\mu^2}\right)e^{-\mu^2}d\mu \tag{20-27}$$

最后 $\theta=\theta_1+\theta_2$，有

$$\theta=\frac{1}{2r\cdot\sqrt{\pi Bt}}\int_a^{+\infty}r'f(r')\left(e^{-(r-r')^2/4Bt}-e^{-(r+r'-2a)^2/4Bt}\right)dr'$$

$$+\frac{2a}{r\sqrt{\pi}}\int_{(r-a)/2\sqrt{\pi B}}^{+\infty}\phi\left(t-\frac{(r-a)^2}{4B\mu^2}\right)e^{-\mu^2}d\mu \tag{20-28}$$

$t=0$ 时，$f(r)=\text{constant}=0$，$\phi(t)=\text{constant}=\theta_0$，于是有

$$\theta_r=\frac{2a\theta_0}{r\sqrt{\pi}}\int_{(r-a)/2\sqrt{\pi B}}^{\infty}e^{-\mu^2}d\mu \tag{20-29}$$

$$\theta_r = \frac{a\theta_0}{r}\text{erfc}\left(\frac{r-a}{2\left(\frac{\lambda}{\rho c_p}t\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \tag{20-30}$$

由

$$q_{\text{heat production}} = q_{\text{heat loss}} \tag{20-31}$$

并考虑方程

$$\theta_0 = T_{\text{cr,hot-spot}} - T_{\text{room}} \tag{20-32}$$

得

$$\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right)\rho Q\left[1-\exp\left(-(t-t_0)Ae^{-E/RT_{\text{cr}}}\right)\right] = \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho c_p \left[\frac{a\theta_0}{r}\text{erfc}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{Bt}}\right)\right]\text{d}r$$

$$= \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho c_p \left[\frac{a(T_{\text{cr,hot-spot}} - T_{\text{room}})}{r}\text{erfc}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_p}t}}\right)\right]\text{d}r \tag{20-33}$$

式中，T_{room} 为 EMs 的环境温度。

方程(20-33)称为 Bruckman-Guillet 的一级分解反应热点起爆临界温度估算式。

一旦从实验条件知 ρ 和 T_{room}，从热流曲线解得 c_p、λ、Q、E 和 A，设定 $t_0=0$，$t-t_0=10^{-4}$ s[214]，$a=10^{-3}$ cm[214]，就可从方程(20-33)解得如图 20-1 所示的热点起爆临界温度 $T_{\text{cr,hot-spot}}$，图 20-1 中 $T_{\text{cr,1}}$ 和 $T_{\text{cr,2}}$ 属方程(20-33)的两个不合理根被排除。

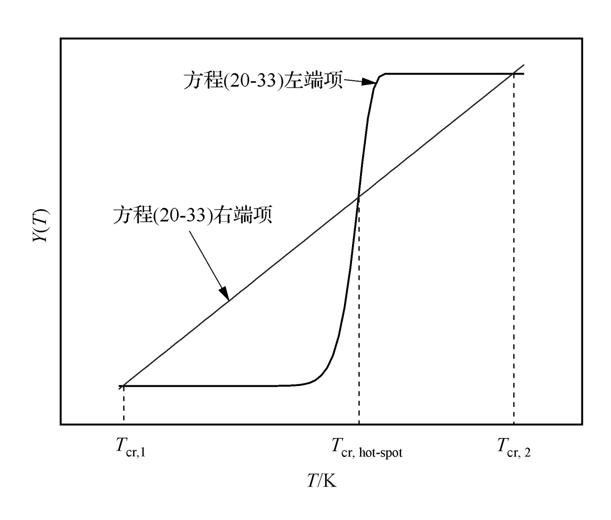


图 20-1　用方程 $Y(T)$ =[方程(20-33)左端项]−[方程(20-33)右端项]=0 求 $T_{\text{cr,hot-spot}}$ 的示意图

20.2 计算值($T_{cr,hot\text{-}spot}$)与文献报道值($T_{cr,1}$)的比较

为从方程(20-33)求 $T_{cr,hot\text{-}spot}$,并与 Bruckman-Guillet[215] 报道的计算值($T_{cr,1}$)作比较,胡荣祖等将表 20-1 中的炸药参量(a、ρ、t_0、$t-t_0$、c_p、T_{room}、λ)、热化学参量(Q_d)和动力学参量(E、A)值代入方程(20-33)求 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 的数值计算,结果如表 20-1所示。$T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值与 $T_{cr,1}$ 相合,表明两者编求 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值的软件有一致的结果,在一定程度上是可以付诸应用的。

表 20-1 炸药参量[1]和热点起爆临界温度的计算值($T_{cr,hot\text{-}spot}$)与文献报道值($T_{cr,1}$)的比较

序号	炸药	分解热 Q_d[2] /(J·g^{-1})	活化能 E[2] /(J·mol^{-1})	指前因子 A[2] /s^{-1}	$T_{cr,1}$[214] /℃	$T_{cr,hot\text{-}spot}$ /℃
1	季戊四醇四硝酸酯(PETN)	979.8	196648	$10^{19.80}$	377	376.7
2	黑索金(RDX)	3861	198740	$10^{18.51}$	409	408.4
3	环四亚甲基四硝胺(HMX)	3835	220497	$10^{19.70}$	430	429.5
4	乙二胺(EDNA)	2383	127612	$10^{12.80}$	449	449.0
5	特屈儿	801.8	160666	$10^{15.40}$	508	500.9
6	乙二胺二硝酸酯(EDADN)	3067	169452	$10^{13.11}$	662	662.5
7	硝酸铵(AN)	706.1	169452	$10^{13.80}$	683	671.3
8	硝化甘油(NG)	2101	200832	$10^{20.48}$	344	344.3
9	梯恩梯(TNT)	2101	143930	$10^{11.40}$	736	735.3

(1) $a=10^{-3}$ cm, $\rho=1.0$g · cm^{-3}, $t_0=0$s, $t-t_0=10^{-4}$ s, $R=8.314$J · mol^{-1} · K^{-1}, $c_p=1.255$J · g^{-1} · K^{-1}, $T_{room}=293.15$K, $\lambda=12.55\times10^{-4}$J · cm^{-1} · s^{-1} · K^{-1},引自文献[214];

(2) 引自文献[214]。

20.3 应用实例

依据表 20-2 所列 Q、E、A 值和表 20-1 下注的炸药参量值,可得表 20-2 中所列的 11 个 EMs 的 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值。依据表 20-3 所列炸药参量(a、ρ、t_0、$t-t_0$、c_p、T_{room}、λ)、热化学参量(Q_d)和动力学参量(E、A),可得表 20-3 中所列的 5 个 EMs 的 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值。

表 20-2　11 种 EMs 的 Q、A、E 值和 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 的计算值

序号	炸药	分解热 Q_d (1) /(J·g^{-1})	活化能 E (2) /(J·mol^{-1})	指前因子 A (2) /s^{-1}	$T_{cr,hot\text{-}spot}$ /℃
1	1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)	1389	214700	$10^{15.1}$	780.2
2	六硝基芪(HNS)	1389	289000	$10^{22.63}$	538.6
3	1,3,3,5,7,7-六硝基-1,5-二氮杂环辛烷(HNDACO)	2928	210700	$10^{18.2}$	475.2
4	2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7·3·0·0^{3,7}]十二烷-5,11-二酮(HHTDD)	3163	168500	$10^{15.7}$	443.5
5	2,6-二(2,2,2-三硝基乙基)-4,8-二硝基甘脲(BTNDNG)	693	206600	$10^{20.7}$	422.9
6	2,4,6-三硝基-2,4,6-三氮杂环己酮(Keto-RDX)	2690	184700	$10^{18.6}$	361.2
7	二(2,2,2-三硝基乙基-N-硝基)乙二胺(BTNEDA)	874	200700	$10^{20.6}$	360.1
8	PBX-JH-94 (94/3/2/1-RDX/TNETB/PVAC/SA)(3)	2153	128900	$10^{11.25}$	634.2
9	PBX-JO-96(96.5/2/1.5-HMX/黏结剂/增塑剂)	2858	442000	$10^{40.05}$	356.0
10	TB propellant M32 (45/23/30/5-NC/NG/DMATMH/添加剂)(4)	1757	175800	$10^{17.5}$	390.1
11	TB propellant SD (32/23/40/5-NC/NG/NGU/添加剂)	1600	206400	$10^{20.9}$	351.7

(1) Q_d，取爆热之半；

(2) 引自文献[217]；

(3) TNETB，4,4,4-三硝基乙基-2,2,2-三硝基乙酯；PVAC，聚醋酸乙烯酯；SA，硬脂酸；

(4) DMATMH，1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物。

据此，可知：

(1) 7 个单质炸药的对热抵抗能力：TATB＞HNS＞HNDACO＞HHTDD＞BTNDNG＞Keto-RDX≈BTNEDA；

(2) $T_{cr,hot\text{-}spot}$(PBX-JH-94)≫$T_{cr,hot\text{-}spot}$(RDX)，表明 RDX 经高聚物黏结后其 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值可大幅提升；

(3) $T_{cr,hot\text{-}spot}$(三基发射药 SD)＜$T_{cr,hot\text{-}spot}$(三基发射药 M32)，表明三基发射药 SD 比 M32 更易从热分解转向热爆炸；

(4) E 和 A 值是影响 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值的主要因素。

表 20-3　一些 EMs 的 $T_{cr,hot\text{-}spot}$ 值

序号	含能材料	炸药参量								热化学参量	动力学参量		热点临界温度
		a /cm	ρ/(g·cm^{-1})	t_0 /s	$t-t_0$ /s	R	c_p /(J·g^{-1}·K^{-1})	λ/ (10^{4}J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1})	T_{room} /K	Q_d /(J·g^{-1})	E /(J·mol^{-1})	A /s^{-1}	$T_{cr,hot\text{-}spot}$ /℃
1	二(1,3-二硝基-1,3-二氮杂环己酮-2)(BDNDAHO)	10^{-3}	1.91	0	10^{-4}	8.314	1.280	20	293.15	2778	205100	$10^{18.67}$	429.14
		10^{-3}	1.91	0	10^{-4}	8.314	1.280	20	300	2778	205100	$10^{18.67}$	428.73
		10^{-3}	1.91	0	10^{-4}	8.314	1.280	20	293.15	2778	216400	$10^{20.51}$	385.96
		10^{-3}	1.91	0	10^{-4}	8.314	1.280	20	300	2778	216400	$10^{20.51}$	385.59
2	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷	10^{-3}	1.84	0	10^{-4}	8.314	1.135	20	293.15	2971	128500	$10^{10.45}$	641.46
		10^{-3}	1.84	0	10^{-4}	8.314	1.135	20	300	2971	128500	$10^{10.45}$	658.89
3	1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物	10^{-3}	1.62	0	10^{-4}	8.314	1.16	32.44	293.15	3188	127520	$10^{11.05}$	640.02
		10^{-3}	1.62	0	10^{-4}	8.314	1.16	32.44	300	3188	127520	$10^{11.05}$	639.10
4	2,2′-二甲基-5,5′-偶氮四唑	10^{-3}	1.62	0	10^{-4}	8.314	1.08	25.36	293.15	3100	156290	$10^{15.69}$	390.77
		10^{-3}	1.62	0	10^{-4}	8.314	1.09	25.36	300	3100	156190	$10^{15.69}$	390.24
5	2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪	10^{-3}	1.88	0	10^{-4}	8.314	1.149	29.00	298.15	2210	146550	$10^{14.09}$	461.40

习　题

20-1　依据 $C_{1.11}H_{1.98}N_{1.76}O_{1.76}Al_{1.19}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00723J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$Q_d=1485.3J\cdot g^{-1}$，$\rho=2.00g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.872J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=176900J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{16.1}s^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-2　依据 $C_{1.5}H_{2.99}N_{2.61}O_{2.66}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00346J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.846g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.8733J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=442500J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{40.1}s^{-1}$，$Q_d=1635.9J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-3　依据 $C_{0.91}H_{1.07}N_{0.43}O_{0.68}Al_{0.63}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00232J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.826g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.905J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=237000J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{22.6}s^{-1}$，$Q_d=1698.7J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-4　依据 $C_{1.48}H_{2.67}N_{2.02}O_{2.39}Al_{0.67}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00239J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.829g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.906J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=140450J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{13.09}s^{-1}$，$Q_d=2062.7J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-5　依据 $C_{1.52}H_{2.40}N_{2.06}O_{2.88}Al_{0.19}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00241J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.805g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.002J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=129340J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{11.82}s^{-1}$，$Q_d=2937.2J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-6　依据 $C_{1.98}H_{2.49}N_{1.59}O_{2.09}Al_{0.67}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00281J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.786g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.907J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=147700J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{13.3}s^{-1}$，$Q_d=790.8J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-7　依据双基药 SQ-2 的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.0023J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.156g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.382J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=381420J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{42.36}s^{-1}$，$Q_d=3888.6J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-8　依据 $C_{1.64}H_{3.30}N_{2.57}O_{2.57}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00252J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.728g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.25J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=146510J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{12.95}s^{-1}$，$Q_d=1882.8J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-9　依据 $C_{1.02}H_{2.66}N_{1.71}O_{2.22}Cl_{0.17}Al_{0.74}$颗粒体系的参量：$T_0=293.15K$，$\lambda=0.00435J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.910g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.909J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$，$E=217640J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{21.40}s^{-1}$，$Q_d=1702.9J\cdot g^{-1}$，$t_0=0s$，$t=0.0001s$，$a=0.001cm$，估算该颗粒体系的热点起爆

临界温度 $T_{cr,hot\text{-}spot}$。

20-10　根据药剂的热容（C_p）、点火温度（T_i）和起爆阈值下的粒子速度（u_p）数据：

序号	药剂	C_p /(J·g^{-1}·℃$^{-1}$)	T_i /℃	u_p /(mm·μs^{-1})
1	(49% $KClO_4$+49% Mg/Al+2% Ca Resinate)	0.459	534	0.56～0.63
2	(80% Ti+20% Teflon)	0.256	511	0.28～0.40
3	(90% (Fe_2O_3-4Al)+10% Teflon)	0.679	506	0.33
4	$3Fe_3O_4$-8Al	0.67	936	1.13
5	$3Fe_3O_4$-8Al	0.67	936	1.17
6	(33% $TiH_{0.65}$+67% $KClO_4$)	0.69	500	0.72
7	2B-Ti	0.67	1000	1.35
8	3Pt-Hf	0.21	235	0.29

将表中各药剂的点火焓 H_i 和冲击起爆能 E_i 的计算值填入表中(假设药剂初温 T_0 为 27℃)。

第21章　含能材料撞击感度(特性落高,H_{50})的估算方法

撞击感度是评价EMs热安全性的重要参数,常用发生50%爆炸时的特性落高(H_{50})表征[218]。EMs撞击感度(特性落高,H_{50})与EM参量(λ,ρ)、热化学参量(Q_d)、动力学参量(E、A)、温度(T)之间关系的研究,一直是EMs热化学、热分析工作者关心的问题。Friedman[219]研究了这个关系,提出了关系式,胡荣祖等[220]在文献[219]的基础上演推了估算H_{50}值的Friedman表达式[219],编制了计算H_{50}值的计算机程序,用所编程序的计算结果核实了文献数据,报道了PBX-JH-94(94/2/3/1-RDX/聚醋酸乙烯酯/重三硝基乙醇缩甲醛/硬脂酸)和PBX-JO-96(96.5/2/1.21-HMX/黏结剂/增塑剂)的H_{50}值。

21.1　H_{50}估算式的导出途径

若EMs受冲击,被机械能转变成的热能加热、分解放热、温度升高,并以一维导热方式传热,则其温度分布$T(x,t)$服从热平衡方程

$$c_p\rho\frac{\partial T}{\partial t}=\lambda\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{j}{x}\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\rho Q_d A e^{-E/RT},\quad -\infty\leqslant x\leqslant\infty \tag{21-1}$$

式中,c_p为EMs的等压比热容,$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$;$T$为绝对温度,K;$t$为时间,$s^{-1}$;$\lambda$为EMs的热导率,$J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$;$x$为距离,cm;$\rho$为密度,$g\cdot cm^{-3}$;$Q_d$为EMs的分解热,$J\cdot g^{-1}$;$A$为分解反应的指前因子,$s^{-1}$;$E$为分解反应的表观活化能,$J\cdot mol^{-1}$;$R$为普适气体常量,$8.314 J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$;$j=0$(无限长平板反应物),$j=1$(无限长圆柱),$j=2$(球)。

方程(21-1)的边界条件为

$$T(x,0)=\begin{cases}T_0, & |x|<d\\ T_1, & |x|>d\end{cases} \tag{21-2}$$

式中,T_0为热点温度,K;T_1为EMs初温,K;d为热点半径,cm。

将无量纲变量

$$\theta=\frac{RT}{E} \tag{21-3}$$

$$\theta_0=\frac{RT_0}{E} \tag{21-4}$$

$$\theta_1=\frac{RT_1}{E} \tag{21-5}$$

$$\tau=\frac{RQ_d A}{c_p E}t \tag{21-6}$$

$$\xi = x\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{21-7}$$

$$a_{cr} = d_{cr}\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{21-8}$$

$$a = d\sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} \tag{21-9}$$

及其导出式

$$\partial T = \frac{E}{R}\partial\theta \tag{21-10}$$

$$\partial^2 T = \frac{E}{R}\partial^2\theta \tag{21-11}$$

$$\partial t = \frac{c_p E}{R Q_d A}\partial\tau \tag{21-12}$$

$$\partial x = \sqrt{\frac{\lambda E}{R\rho Q_d A}}\partial\xi \tag{21-13}$$

$$\partial x^2 = \frac{\lambda E}{R\rho Q_d A}\partial\xi^2 \tag{21-14}$$

代入方程(21-1),得

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \left(\frac{j}{\xi}\right)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + e^{-\frac{1}{\theta}} \tag{21-15}$$

其初始条件为

$$\theta(\xi,0) = \begin{cases} \theta_0, & |\xi| < a \\ \theta_1, & |\xi| > a \end{cases} \tag{21-16}$$

边界条件为

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}\theta(\xi,\tau) = \theta_1 \tag{21-17}$$

$$\lim_{\xi\to\pm\infty}\frac{\partial\theta(\xi,\tau)}{\partial\xi} = 0 \tag{21-18}$$

若热点内以恒速 B 放热,而热点外不发生化学反应,则式(21-15)变为

$$\frac{\partial\theta}{\partial\tau} = \frac{\partial^2\theta}{\partial\xi^2} + \left(\frac{j}{\xi}\right)\frac{\partial\theta}{\partial\xi} + B \tag{21-19}$$

其初始条件为

$$\theta = \theta_0,\quad \xi = \xi_0,\quad \tau = 0$$

对平板热点,方程(21-19)在 $|\xi| < a$ 的区间的解为[219,221,222]

$$\begin{aligned}\theta = {} & B\tau\left(1 - 2\mathrm{i}^2\mathrm{erfc}\frac{a-\xi}{2(\tau^{1/2})} - 2\mathrm{i}^2\mathrm{erfc}\frac{a+\xi}{2(\tau^{1/2})}\right) \\ & + (\theta_0 - \theta_1)\left(1 - \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\frac{a-\xi}{2(\tau^{1/2})} - \frac{1}{2}\mathrm{erfc}\frac{a+\xi}{2(\tau^{1/2})}\right) + \theta_1\end{aligned} \tag{21-20}$$

$\xi = 0$ 时,考虑 $\mathrm{i}^2\mathrm{erfc}(x) = \frac{1}{4}\left[(1+2x^2)\mathrm{erfc}(x) - \frac{2}{\sqrt{\pi}}xe^{-x^2}\right]$,$x = \frac{a}{2\tau^{1/2}}$,方

程(21-20)变为

$$\theta^{*} = (\theta - \theta + \tau B)\,\mathrm{erf}\,\frac{a}{2(\tau^{1/2})} + B(\tau/\pi)^{\frac{1}{2}}\,a\exp(-a^{2}/4\tau)$$

$$-\frac{1}{2}Ba^{2}\,\mathrm{erfc}\,\frac{a}{2(\tau^{1/2})} + \theta \tag{21-21}$$

式中,θ^{*} 为 θ的中心值(中心温度)。

由 θ^{*} 对 τ求导,得

$$\frac{\mathrm{d}\theta^{*}}{\mathrm{d}\tau} = (\theta - \theta)\,\mathrm{erf}'\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right) + B\mathrm{erf}\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right) + B\pi\mathrm{erf}'\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right)$$

$$+ B[(\tau/\pi)^{\frac{1}{2}}]'\,a\exp(-a^{2}/4\tau) + B(\tau/\pi)^{\frac{1}{2}}\,a$$

$$\cdot\exp\left(\frac{-a^{2}}{4\tau}\right)\cdot\frac{-a^{2}}{4\tau^{2}} - \frac{1}{2}Ba^{2}\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right)\right]' \tag{21-22}$$

式中

$$\mathrm{erf}'\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\exp\left[\left(\frac{a}{2\tau^{1/2}}\right)^{2}\right]\cdot\frac{-a}{4}\tau^{-\frac{3}{2}} = \frac{-a}{\sqrt{\pi}}\exp\left(\frac{-a^{2}}{4\tau}\right)\tau^{-\frac{3}{2}} \tag{21-23}$$

$$[(\tau/\pi)]' = \frac{1}{2}\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\frac{1}{\sqrt{\tau}} \tag{21-24}$$

$$\mathrm{erfc}'\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right) = -\mathrm{erf}'\left(\frac{a}{2\tau^{1/2}}\right) \tag{21-25}$$

于是有

$$\frac{\mathrm{d}\theta^{*}}{\mathrm{d}\tau} = (\theta - \theta)\,\frac{a}{2\tau(\pi\tau)^{1/2}}\exp(-a^{2}/4\tau)$$

$$+ B\mathrm{erf}\left(\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right) + B\tau\cdot\frac{-a}{2\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{a^{2}}{4\pi}\right)\tau^{-\frac{3}{2}} + B\,\frac{a}{2\sqrt{\pi\tau}}\exp(-a^{2}/4\tau)$$

$$+\left[-B\,\frac{\tau^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}\,\frac{a^{3}}{4\tau^{2}}\exp\left(\frac{-a^{2}}{4\tau}\right)\right] - Ba^{2}\cdot\frac{a}{4\sqrt{\pi}}\exp\left(-\frac{a^{2}}{4\tau}\right)\cdot\tau^{-\frac{3}{2}}$$

$$= -(\theta - \theta)\,\frac{a}{2\tau(\pi\tau)^{\frac{1}{2}}}\exp(-a^{2}/4\tau) + B\mathrm{erf}\left[\frac{a}{2(\tau^{1/2})}\right] \tag{21-26}$$

令 $\phi = a^{2}/4\tau$,得

$$\frac{\mathrm{d}\theta^{*}}{\mathrm{d}\tau} = C_{1}\,\phi^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{e}^{-\phi} + B\mathrm{erf}\sqrt{\phi} \tag{21-27}$$

式中

$$C_{1} = -\frac{4(\theta - \theta)}{a^{2}\pi^{1/2}} \tag{21-28}$$

$\dfrac{\mathrm{d}\theta^{*}}{\mathrm{d}\tau} = 0$,式(21-27)达临界状态。据此,由

$$C_{1}\,\phi^{\frac{3}{2}}\,\mathrm{e}^{-\phi} = B\mathrm{erf}\sqrt{\phi} \tag{21-29}$$

解得 C_1 的临界值

$$C_{1,cr} = -2.2B \tag{21-30}$$

令 B 等于 θ_0 时无量纲热释放速率，即

$$B = \exp\left(\frac{-1}{\theta_0}\right) \tag{21-31}$$

式(21-30)和式(21-31)代入式(21-28)，得

$$\begin{aligned} a^2 &= \frac{4(\theta_0 - \theta_1)}{(C_1 \pi^{\frac{1}{2}})} \\ &= \frac{4(\theta_0 - \theta_1)}{(2.2B\pi^{\frac{1}{2}})} \end{aligned} \tag{21-32}$$

$$\begin{aligned} a &= (\theta_0 - \theta_1)^{1/2} \frac{2}{\sqrt{2.2\pi^{\frac{1}{2}}}} \cdot \exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right) \\ &= (\theta_0 - \theta_1)^{1/2} \cdot 1.012 \cdot \exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right) \end{aligned} \tag{21-33}$$

令 $1.012=1$，$a = a_{cr}$，于是有

$$a_{cr} = (\theta_0 - \theta_1)^{1/2} \exp\left(\frac{1}{2\theta_0}\right) \tag{21-34}$$

将式(21-4)、式(21-5)、式(21-8)代入表达式(21-34)，得

$$d_{cr} \sqrt{\frac{R\rho Q_d A}{\lambda E}} = \left(\frac{RT_0}{E} - \frac{RT_1}{E}\right) e^{\frac{E}{2RT_0}} \tag{21-35}$$

$$\begin{aligned} d_{cr} &= \sqrt{\frac{\lambda(T_0 - T_1)}{\rho Q_d A}} \exp\left(\frac{1}{2RT_0}\right) \\ &= \sqrt{\frac{\lambda}{\rho Q_d A}} \sqrt{(T_0 - T_1)} \times 10^{0.02612\frac{E}{T_0}} \\ &= F \sqrt{(T_0 - T_1)} \times 10^{0.02612\frac{E}{T_0}} \end{aligned} \tag{21-36}$$

式中

$$F = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho Q_d A}} \tag{21-37}$$

假设

$$d^3 (T_0 - T_1) = D_1 h^n \tag{21-38}$$

则有

$$T_0 - T = \frac{D_1 h^n}{d^3} \tag{21-39}$$

$$T_0 = T_1 + \frac{D_1 h^n}{d^3} = 300 + \frac{D_1 h^n}{d^3} \tag{21-40}$$

式中，h 为撞击感度的特性落高，cm；n 为经验指数；D_1 为方程(21-38)的系数；$T_1 = 300$K。

由式(21-39)代入式(21-36)，得

$$d = F\sqrt{\frac{D_1 h^n}{d^3}} \times 10^{\frac{0.02612E}{T_0}} \tag{21-41}$$

方程(21-41)两边取对数，得

$$\lg d = \lg F + \lg\sqrt{\frac{D_1}{d^3}} + \frac{1}{2}n\lg h + \frac{0.02612E}{T_1 + \left(\frac{D_1 h^n}{d^3}\right)} \tag{21-42}$$

$$\frac{1}{2}n\lg h + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} + D_3 + \frac{0.02612E}{T_1 + D_2 h^n} = 0 \tag{21-43}$$

式中，$D_3 = -\lg d + \lg\sqrt{\frac{D_1}{d^3}}$；$D_2 = \frac{D_1}{d^3}$；$n$、$D_2$ 和 D_3 为关联系数。

$h = H_{50}$ 时，有

$$\frac{1}{2}n\lg H_{50} + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} + D_3 + \frac{0.02612E}{T_1 + D_2 H_{50}^n} = 0 \tag{21-44}$$

方程(21-44)称为估算 H_{50} 的 Friedman 表达式[218]。

一旦将 EMs 数据：λ_i、ρ、$Q_{d,i}$、E_i、A_i、$H_{50,i}$($i=1,2,\cdots,L$)，代入方程(21-44)，解得关联参数 n、D_2 和 D_3，就可反过来由 λ、Q_d、E、A、ρ值预估 EMs 的 H_{50} 值。

21.2　实测值与预估值的比较

为从方程(21-44)求 H_{50}，胡荣祖及其合作者[220]编制了计算 H_{50} 的软件，进行了将表21-1中前8种已知 H_{50} 值的EMs参量(λ、ρ)、热化学参量(Q_d)、动力学参量(E、A)值代入方程(21-44)求关联系数 n、D_2、D_3 的数值计算，以及将表21-1中前8种EMs的 λ、ρ、Q_d、E、A 值和所得的 n、D_2、D_3 值代入方程(21-44)求 H_{50} 的数值计算，结果如表21-1所示，其预估值与实测值十分相合，表明建立的经验方程

$$0.282312\lg(H_{50}) + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} - 0.347174 + \frac{0.02612E}{T_1 + 33.8765H_{50}^{0.564623}} = 0 \tag{21-45}$$

和所编的求 H_{50} 值的软件，在很大程度上可信。

21.3　应用实例

将表21-1中序号9和序号10 EMs的 λ、ρ、A、Q_d、E 值代入方程(21-45)，得 H_{50}(PBX-JH-94)= 24.2cm，H_{50}(PBX-JO-96)= 34.2cm，与实测爆炸概率 W(PBX-JH-94)=29%，W(PBX-JO-96)=16%在撞击敏感性排序上一致，佐证方程(21-45)和所编软件在一定程度上可以用来粗略预估 EM 的 H_{50} 值。

表 21-1　炸药参数和 H_{50} 的实测值和预估值的比较

序号	炸药	λ[1] /(10^4 J · cm^{-1} · s^{-1} · K^{-1})	ρ /(g · cm^{-3})	lg$A$ /s^{-1}[2]	Q_d[3] /(J · g^{-1})	E[2] /(J · mol^{-1})	T_{room} /K	H_{50} /cm		n	d_2	d_3
								实测值[1]	预估值			
1	HMX	34.43	1.79	33.80	2764	373700	300	32	33.4	0.564623	33.8765	−0.347174
2	RDX	10.58	1.66	12.50	2810	140000	300	26	20.1			
3	TNT	21.30	1.57	11.10	1506	155017	300	59	56.4			
4	PETN	25.10	1.68	10.40	3263	112300	300	16	15.60			
5	BTF	20.92	1.81	22.81	2949	255000	300	28	30.0			
6	HNS	8.53	1.65	22.63	1389	289000	300	54	50.1			
7	Tetryl	18.74	1.67	16.90	1904	172500	300	17[4]	17.6			
8	NG	12.55	1.60	16.09	2092	150122	300	7[4]	9.4			
9	JH-94	24.40[5]	1.724	11.25[5]	2153[5]	128900[5]	300		24.2			
10	JO-96	34.60[5]	1.845	40.05[5]	2858[5]	442000[5]	300		34.2			
11	二(1,3-二硝基-1,3-	20[6]	1.91	20.51[6]	2778[6]	216400[6]	300		22.06			
	二氮杂环己酮-2	20	1.91	18.67	2778	205100	300		24.38			
12	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷	20[7]	1.84	10.45[7]	2971[7]	128500[7]	300		28.88			
13	1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物	32.44[8]	1.62	11.05[8]	3188[8]	127520[8]	300		24.49			
14	2,2′-二甲基-5,5′-偶氮四唑	25.60[8]	1.62	15.69[8]	3100[8]	156190[8]	300		14.38			
15	2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪	29.00[9]	1.88	14.09[9]	2210[9]	146550[9]	300		17.69			

(1) 引自文献[223]；
(2) 引自文献[217]；
(3) Q_d，取爆热之半；
(4) 引自文献[219]；
(5) 引自文献[224]；
(6) 引自文献[225]；
(7) 引自文献[226]；
(8) 引自文献[227]；
(9) 引自文献[228]。

习　题

21-1　依据 $C_{1.11}H_{1.98}N_{1.76}O_{1.76}Al_{1.19}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00723J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=2.00g\cdot cm^{-3}$，$E=176900J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{16.1}s^{-1}$，$Q_d=1485.3J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-2　依据 $C_{1.5}H_{2.99}N_{2.61}O_{2.66}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00346J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.846g\cdot cm^{-3}$，$E=442500J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{40.1}s^{-1}$，$Q_d=1635.9J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-3　依据 $C_{0.91}H_{1.07}N_{0.43}O_{0.68}Al_{0.63}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00232J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.826g\cdot cm^{-3}$，$E=237000J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{22.6}s^{-1}$，$Q_d=1698.7J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-4　依据 $C_{1.48}H_{2.67}N_{2.02}O_{2.39}Al_{0.67}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00239J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.829g\cdot cm^{-3}$，$E=140450J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{13.09}s^{-1}$，$Q_d=2062.7J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-5　依据 $C_{1.52}H_{2.40}N_{2.06}O_{2.88}Al_{0.19}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00241J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.805g\cdot cm^{-3}$，$E=129340J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{11.82}s^{-1}$，$Q_d=2937.2J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-6　依据 $C_{1.98}H_{2.49}N_{1.59}O_{2.09}Al_{0.67}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00281J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.786g\cdot cm^{-3}$，$E=147700J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{13.3}s^{-1}$，$Q_d=790.8J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-7　依据双基药SQ-2的参量：$\lambda=0.0023J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.156g\cdot cm^{-3}$，$E=381420J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{42.36}s^{-1}$，$Q_d=3888.6J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-8　依据 $C_{1.64}H_{3.30}N_{2.57}O_{2.57}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00252J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.728g\cdot cm^{-3}$，$E=146510J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{12.95}s^{-1}$，$Q_d=1882.8J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

21-9　依据 $C_{1.02}H_{2.66}N_{1.71}O_{2.22}Cl_{0.17}Al_{0.74}$ 颗粒体系的参量：$\lambda=0.00435J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.910g\cdot cm^{-3}$，$E=217640J\cdot mol^{-1}$，$A=10^{21.40}s^{-1}$，$Q_d=1702.9J\cdot g^{-1}$，估算该颗粒体系的撞击感度(特性落高，$H_{50}$)。

第 22 章　放热系统热感度的估算方法

热爆炸临界环境温度（T_{acr}）、热感度概率密度函数[$S(T)$]曲线峰顶温度（T_p）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）是评价 EMs 热安全性的 4 个重要指标，深入了解并得到 T_{acr}、T_p、S_d 和 P_{TE} 值，对考察 EMs 热分解过渡到热自燃（热爆炸）的现象、机制和过程有重要意义。在表达、报道这 4 个参数方面，王鹏和杜志明[229～231]依据 Frank-Kamenetskii 公式[232]提出了估算 T_{acr}、T_p、S_d 和 P_{TE} 值的理论和方法。高红旭等[233]评估了 3，4-二硝基呋喃基氧化呋喃的热安全性。赵凤起等[234]评估了三基发射药 M32 和 SD 的热安全性。胡荣祖等[220]评估了 PBX-JH-94 和 PBX-JO-96 的热安全性。

22.1　热感度概率密度函数[$S(T)$]式的导出

由 Frank-Kameneskii 热爆炸公式

$$\delta = \frac{r^2 QE\rho A\exp(-E/RT_{acr})}{\lambda RT_{acr}^2} \tag{22-1}$$

知

$$\frac{E}{RT_{acr}^2}\exp\left(-\frac{E}{RT_{acr}}\right) = \frac{\lambda\delta}{r^2 Q\rho A} \tag{22-2}$$

$$\frac{E^2}{R^2 T_{acr}^2}\left[\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\right]^2 = \frac{E\lambda\delta}{Rr^2 Q\rho A} \tag{22-3}$$

$$\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\lambda\delta}{Rr^2 Q\rho A}} \tag{22-4}$$

式(22-4)满足 Lambert W 函数 $W\exp(W) = x$ 的形式。

对式(22-4)取 W_{-1} 这一解分支

$$-\frac{E}{2RT_{acr}} = \mathrm{Lambert}W\left(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho AR}}\right) \tag{22-5}$$

得非均温化学放热系统热爆炸临界温度 T_{acr} 的表达式

$$T_{acr} = \frac{-E}{2R\mathrm{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho AR}}\right)} \tag{22-6}$$

若 δ 服从正态分布，则有 δ 的概率密度函数

$$f_\delta(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta}\exp\left(-\frac{(x-\mu_\delta)^2}{2\sigma_\delta^2}\right) \tag{22-7}$$

式中，μ_δ 为 δ 的平均值；σ_δ 为 Frank-Kamenetskii 参数 δ 的标准差。

假设 T_{acr} 和 δ 是随机变量，$T_{acr}(\delta)$ 是单调函数，则由式(22-6)和 $\frac{dW(Z)}{dZ} = \frac{W(Z)}{Z(1+W(Z))}$ (W=Lambert W)可知

$$\begin{aligned}\frac{dT_{acr}}{d\delta} = &\frac{E}{4R^2(\text{Lambert}W_{-1})\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\right)} \\ &\cdot 2R\frac{\text{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\right)}{-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\cdot\left(1+\text{Lambert}W_{-1}\right)\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\right)} \\ &\cdot\frac{1}{2}\cdot\left(-\frac{1}{2}\right)\cdot\frac{1}{\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}}\cdot\frac{\lambda E}{r^2 Q\rho A R} \\ = &\frac{E}{4R\delta\,\text{Lambert}\ W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\right)\left[1+\text{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta}{r^2 Q\rho A R}}\right)\right]}\end{aligned} \tag{22-8}$$

由 Lambert$W(-1, x)<1$，$\frac{dT_0}{d\delta}>0$，可知 $T_{acr}(\delta)$ 是单调函数，令

$$\frac{r^2 QE\rho A}{\lambda R} = W \tag{22-9}$$

由式(22-9)代入式(22-1)，得

$$h(y) = W\frac{\exp\left(-\frac{E}{RY}\right)}{y^2} \tag{22-10}$$

$$\begin{aligned}\frac{dh(y)}{dy} &= W\frac{\exp\left(-\frac{E}{RY}\right)\cdot\left(\frac{E}{RY^2}\right)\cdot Y^2 - 2Y\exp\left(-\frac{E}{RY}\right)}{y^4} \\ &= W\left(\frac{E-2RY}{RY^4}\right)\exp\left(-\frac{E}{RY}\right)\end{aligned} \tag{22-11}$$

式(22-7)、式(22-10)和式(22-11)代入单调函数的概率密度式

$$f_Y(Y)=f_x[h(Y)]\,|\,h'(Y)\,| \tag{22-12}$$

得 δ为正态随机变量时的环境温度 T_{acr}的概率密度函数式

$$f_T(Y)=f_x[\,h(Y)]\,|\,h'(Y)|=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta}\exp\left(-\frac{(x-\mu_\delta)^2}{2\sigma_\delta^2}\right)\cdot W\left(\frac{E-2RY}{RY^4}\right)\exp\left(-\frac{E}{RY}\right)$$

$$=\frac{W(E-2RY)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta RY^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\dfrac{E}{RY}\right)}{y^2}-\mu_\delta\right)^2\bigg/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{RY}\right] \tag{22-13}$$

当 $\mu_\delta=\delta_r$ 时,得热感度概率密度函数式

$$S(x)=\frac{W(E-2Rx)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta Rx^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\dfrac{E}{Rx}\right)}{x^2}-\delta_{cr}\right)^2\bigg/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{Rx}\right] \tag{22-14}$$

式中,σ_δ 由式(22-11)代入随机变量函数 $Y=f(x)$ 的方差式

$$D(Y)=[\,f'(\mu_x)]^2D(x) \tag{22-15}$$

所得方程

$$\sigma_\delta=W\left(\frac{E-2R\mu_T}{R\mu_T^4}\right)\exp\left(-\frac{E}{R\mu_T}\right)\sigma_T \tag{22-16}$$

解得。

式(22-16)中,σ_T 为实测环境温度 T_0 的标准偏差;μ_T 为 T 的均值,由下式:

$$\mu_T=T_{acr}=\frac{-E}{2R\text{Lambert}W\left(-1,-\dfrac{1}{2}\sqrt{\dfrac{\lambda E\delta_{cr}}{r^2Q\rho AR}}\right)} \tag{22-17}$$

给出。

22.2 热安全度(S_d)表达式的导出

视强度(strength)S 为 T_0 的临界值 T_{cr},应力(stress)s 为 T_0 的亚临界值,$Y=S-s$ 为功能函数,则由 s 服从正态分布

$$f_s(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s}\exp\left(-\frac{(x-\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right) \tag{22-18}$$

可知 $-s$ 的概率密度函数

$$f_{-s}(x)=\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s}\exp\left(-\frac{(x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right) \quad (22\text{-}19)$$

式(22-13)和式(22-19)代入卷积公式

$$f_x\times f_y=\int_{-\infty}^{+\infty}f_x(x)f_y(z-x)\mathrm{d}x \quad (22\text{-}20)$$

得干涉变量 $y=S-s$ 的概率密度函数式

$$f_y(Y)=\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{W(E-2Rx)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta Rx^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2}-\mu_\delta\right)^2 2\sigma_\delta^2-\frac{E}{RX}\right]$$

$$\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_s^2}\exp\left(-\frac{(y-x+\mu_s)^2}{2\sigma_\delta^2}\right)\mathrm{d}x \quad (22\text{-}21)$$

由式(22-21)代入 S_d 的定义式

$$s<S\text{ 的概率 }p(s<S)=p(Y>0)=S_d=\int_0^{+\infty}f(y)\mathrm{d}y \quad (22\text{-}22)$$

得热安全度 S_d 的表达式

$$S_d=\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty}\frac{W(E-2Rx)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_x Rx^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2}-\mu_\delta\right)^2\Big/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{Rx}-\frac{(Y-x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right]\mathrm{d}x\mathrm{d}y$$

(22-23)

22.3　热爆炸概率(P_{TE})

P_{TE} 由定义

$$P_{TE}=1-S_d \quad (22\text{-}24)$$

给出。

22.4　计 算 实 例

将表 22-1 中 14 种 EMs 的 ρ、E、A、Q_d、λ、r、T_{sur}、σ_T 值分别代入方程(22-9)、方程(22-17)、方程(22-16)、方程(22-14)、方程(22-23)和方程(22-24)求 W、μ_T、σ_δ、$S(x)$-T 曲线峰温 T_p、T_p 对应的 $S(x)$、S_d 和 P_{TE}，结果如表 22-1 所示。

表 22-1　由王鹏-杜志明法得到的 EMs 的热感度结果

序号	原始数据								计算值							
	ρ/(kg·m^{-3})	E/(J·mol^{-1})	A/s^{-1}	Q_d/(J·kg^{-1})	λ/(W·m^{-1}·K^{-1})	r/m	T_{sur}/K	σ_T/K	反应物形状类型	W/K^2	μ_T/K	σ_T/K	T_p/K	$S(x)_{T_p}$	S_d/%	P_{TE}/%
1	3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)															
	1.937×10^3	177030	$10^{13.68}$	2.617×10^6	0.270	1.0	400	10	1	1.91×10^{28}	399.72	1.13	404.59	0.0578	41.74	58.26
									2	1.91×10^{28}	406.24	2.48	411.10	0.0570	57.33	42.67
									3	1.91×10^{28}	410.38	4.04	415.23	0.0564	64.98	35.02
									4	1.91×10^{28}	408.12	3.10	412.97	0.0567	61.04	38.96
									5	1.91×10^{28}	404.94	2.12	409.80	0.0572	54.50	45.50
									6	1.91×10^{28}	408.89	3.39	413.74	0.0566	65.45	37.55
2	PBX-JH-94(94/2/3/1-RDX/聚醋酸乙烯酯/重三硝基乙醇缩甲醛/硬脂酸)															
	1.247×10^3	128900	$10^{11.25}$	2.153×10^6	0.244	0.05	373	10	1	1.05×10^{23}	375.59	0.92	380.34	0.0529	50.25	49.75
									2	1.05×10^{23}	383.62	2.00	388.34	0.0520	67.36	32.64
									3	1.05×10^{23}	388.76	3.24	393.46	0.0515	74.61	25.39
									4	1.05×10^{23}	385.95	2.49	390.66	0.0518	70.98	29.02
									5	1.05×10^{23}	382.01	1.72	386.74	0.0522	64.48	35.52
									6	1.05×10^{23}	386.91	2.73	391.61	0.0517	72.31	27.69
3	PBX-JO-96(96.5/2/1.5-HMX/黏合剂/增塑剂)															
	1.845×10^3	442000	$10^{40.05}$	2.858×10^6	0.346	0.05	373	10	1	2.27×10^{52}	490.92	1.90	495.56	0.0776	67.79	32.21
									2	2.27×10^{52}	494.75	4.26	499.40	0.0769	68.05	31.94
									3	2.27×10^{52}	497.15	7.01	501.81	0.0764	68.22	31.78
									4	2.27×10^{52}	495.84	5.35	500.50	0.0767	68.13	31.87
									5	2.27×10^{52}	493.99	3.63	498.64	0.0770	68.00	32.00
									6	2.27×10^{52}	496.29	5.87	500.94	0.0766	68.16	31.84

续表

序号	原始数据								计算值							
	ρ/(kg · m^{-3})	E/(J · mol^{-1})	A/s^{-1}	Q_d/(J · kg^{-1})	λ/(W · m^{-1} · K^{-1})	r/m	T_{sur}/K	σ_T/K	反应物形状类型	W/K^2	μ_T/K	σ_T/K	T_p/K	$S(x)_{T_p}$	S_d/%	P_{TE}/%
4	M32(45/23/30/5/3-NC/NG/1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物/助剂/金属粉(外加))															
	1.61×10^3	175800	$10^{17.5}$	1.757×10^6	0.358	0.05	373	10	1	1.32×10^{29}	382.44	1.22	387.31	0.0601	62.11	37.89
									2	1.32×10^{29}	388.44	2.70	393.31	0.0592	69.94	30.06
									3	1.32×10^{29}	392.24	4.40	397.11	0.0586	73.08	26.92
									4	1.32×10^{29}	390.16	3.37	395.03	0.0589	71.51	28.49
									5	1.32×10^{29}	387.24	2.31	392.11	0.0594	68.68	31.32
									6	1.32×10^{29}	390.87	3.69	395.74	0.0588	72.08	27.92
5	SD(32/23/40/5-NC/NG/NQ/添加剂)															
	1.66×10^3	206400	$10^{20.9}$	1.60×10^6	0.365	0.05	373	10	1	3.59×10^{32}	393.18	1.37	398.03	0.0636	71.01	28.99
									2	3.59×10^{32}	398.54	3.03	403.40	0.0627	73.22	26.78
									3	3.59×10^{32}	401.92	4.94	406.79	0.0622	74.12	25.88
									4	3.59×10^{32}	400.07	3.78	404.94	0.0625	73.66	26.34
									5	3.59×10^{32}	397.47	2.59	402.33	0.0629	72.87	27.13
									6	3.59×10^{32}	400.71	4.14	405.57	0.0624	73.82	26.18
6	1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)															
	1.84×10^3	128500	$10^{19.45}$	2.971×10^6	0.200	0.05	373	10	1	2.98×10^{22}	386.77	0.86	391.47	0.0516	72.16	27.84
									2	2.98×10^{22}	395.34	1.88	399.99	0.0508	80.47	19.53
									3	2.98×10^{22}	400.83	3.03	405.45	0.0503	83.38	16.62
									4	2.98×10^{22}	397.82	2.33	402.46	0.0506	81.95	18.05
									5	2.98×10^{22}	393.62	1.61	398.28	0.0510	79.24	20.76
									6	2.98×10^{22}	398.84	2.55	403.48	0.0505	82.47	17.53

续表

序号	原始数据								计算值							
	ρ/(kg·m^{-3})	E/(J·mol^{-1})	A/s^{-1}	Q_d/(J·kg^{-1})	λ/(W·m^{-1}·K^{-1})	r/m	T_{sur}/K	σ_T/K	反应物形状类型	W/K^2	μ_T/K	σ_T/K	T_p/K	$S(x)_{T_p}$	S_d/%	P_{TE}/%
7	HMX															
	1.79×10^3	373700	$10^{33.80}$	2.764×10^6	0.3443	1.0	400	10	1	4.08×10^{48}	450.21	1.91	454.84	0.0777	67.73	32.27
									2	4.08×10^{48}	454.02	4.27	458.67	0.0769	68.01	31.99
									3	4.08×10^{48}	456.41	7.02	458.67	0.0764	68.19	31.81
									4	4.08×10^{48}	455.11	5.36	459.76	0.0766	68.09	31.91
									5	4.08×10^{48}	453.26	3.64	457.91	0.0770	67.96	32.04
									6	4.08×10^{48}	455.56	5.88	460.21	0.0766	68.13	31.87
8	RDX															
	1.66×10^3	140000	$10^{12.50}$	2.81×10^6	0.1058	0.05	373	10	1	5.87×10^{24}	371.51	1.02	376.34	0.0553	39.13	60.87
									2	5.87×10^{24}	378.70	2.24	383.51	0.0544	57.01	42.98
									3	5.87×10^{24}	383.28	3.63	388.08	0.0539	65.92	34.08
									4	5.87×10^{24}	380.28	2.79	385.58	0.0541	61.34	38.66
									5	5.87×10^{24}	377.26	1.92	382.07	0.0546	53.73	46.26
									6	5.87×10^{24}	381.63	3.06	386.43	0.0541	62.98	37.02
9	TNT															
	1.57×10^3	155017	$10^{11.10}$	1.506×10^6	0.2130	0.05	373	10	1	6.51×10^{22}	461.62	0.73	466.14	0.0490	88.47	11.53
									2	6.51×10^{22}	471.74	1.59	476.19	0.0483	89.47	10.53
									3	6.51×10^{22}	478.21	2.57	482.62	0.0480	90.09	9.91
									4	6.51×10^{22}	474.66	1.98	479.10	0.0482	89.75	10.25
									5	6.51×10^{22}	469.70	1.36	474.17	0.0485	89.27	10.73
									6	6.51×10^{22}	475.87	2.16	480.30	0.0481	89.87	10.13

续表

序号	原始数据								计算值							
	ρ/(kg·m^{-3})	E/(J·mol^{-1})	A/s^{-1}	Q_d/(J·kg^{-1})	λ/(W·m^{-1}·K^{-1})	r/m	T_{sur}/K	σ_T/K	反应物形状类型	W/K^2	μ_T/K	σ_T/K	T_p/K	$S(x)_{T_p}$	S_d/%	P_{TE}/%
10	PETN															
	1.68×10^3	112300	$10^{10.40}$	3.263×10^6	0.2510	0.005	373	10	1	1.85×10^{20}	387.26	0.75	391.78	0.0491	74.44	25.56
									2	1.85×10^{20}	397.20	1.61	391.78	0.0491	83.95	16.05
									3	1.85×10^{20}	403.60	2.59	408.01	0.0479	87.08	12.92
									4	1.85×10^{20}	400.09	2.00	404.52	0.0481	85.55	14.45
									5	1.85×10^{20}	395.20	1.38	399.66	0.0485	82.59	17.41
									6	1.85×10^{20}	401.29	2.19	405.71	0.0481	86.12	13.88
11	BTF															
	1.81×10^3	255000	$10^{22.81}$	2.949×10^6	0.2092	0.005	400	10	1	1.26×10^{35}	446.11	1.31	450.98	0.0625	74.76	25.24
									2	1.26×10^{35}	451.68	2.92	456.55	0.0618	75.32	24.68
									3	1.26×10^{35}	455.18	4.77	460.06	0.0613	75.67	24.33
									4	1.26×10^{35}	453.27	3.65	458.14	0.0615	75.48	24.52
									5	1.26×10^{35}	450.57	2.49	455.44	0.0619	75.21	24.79
									6	1.26×10^{35}	453.92	4.00	458.80	0.0614	75.55	24.45
12	HNS															
	1.65×10^3	289000	$10^{22.63}$	1.389×10^6	0.0853	0.05	400	10	1	9.96×10^{36}	476.24	1.31	481.11	0.0625	74.88	25.12
									2	9.96×10^{36}	481.83	2.91	486.70	0.0618	75.39	24.61
									3	9.96×10^{36}	485.34	4.76	490.22	0.0613	75.71	24.29
									4	9.96×10^{36}	483.42	3.64	488.30	0.0616	75.53	24.46
									5	9.96×10^{36}	480.71	2.49	485.59	0.0619	75.29	24.71
									6	9.96×10^{36}	484.08	3.99	488.95	0.0615	75.60	24.40

续表

序号	原始数据								计算值							
	$\rho/(kg \cdot m^{-3})$	$E/(J \cdot mol^{-1})$	A/s^{-1}	$Q_d/(J \cdot kg^{-1})$	$\lambda/(W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	r/m	T_{sur}/K	σ_T/K	反应物形状类型	W/K^2	μ_T/K	σ_T/K	T_p/K	$S(x)_{T_p}$	$S_d/\%$	$P_{TE}/\%$
13	特屈儿															
	1.67×10^3	172500	$10^{16.90}$	1.904×10^6	0.1874	0.05	343	10	1	6.99×10^{28}	379.52	1.22	384.40	0.0600	76.14	23.86
									2	6.99×10^{28}	385.55	2.69	390.42	0.0591	77.03	22.97
									3	6.99×10^{28}	389.36	4.38	394.23	0.0585	77.53	22.47
									4	6.99×10^{28}	387.28	3.36	392.15	0.0588	77.26	22.74
									5	6.99×10^{28}	384.34	2.30	389.22	0.0592	76.86	23.14
									6	6.99×10^{28}	387.99	3.68	392.86	0.0587	77.35	22.65
14	硝化甘油															
	1.60×10^3	150122	$10^{16.09}$	2.092×10^6	0.1255	0.05	333	10	1	1.48×10^{28}	338.48	1.33	343.34	0.0625	54.12	45.88
									2	1.48×10^{28}	343.99	2.94	348.86	0.0613	63.88	36.12
									3	1.48×10^{28}	347.49	4.78	352.36	0.0609	68.21	31.79
									4	1.48×10^{28}	345.58	3.66	350.44	0.0612	66.01	33.99
									5	1.48×10^{28}	342.89	2.51	347.76	0.0617	62.22	37.78
									6	1.48×10^{28}	346.23	4.01	351.10	0.0611	66.80	33.20

注：反应物形状——1 为无限长平板；2 为无限长圆柱；3 为球；4 为立方体；5 为四面柱；6 为等高圆柱。$\mu_T = T_{cr}$。

习　　题

22-1　试由 n 级气相反应系统得热、散热与系统温度的关系，导出气相热自燃公式

$$\lg \frac{p}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{0.217E}{n}\frac{1}{T_0} + \frac{1}{n}\lg \frac{NR\lambda\delta_{cr}}{QAEr^2 \cdot 10^{19n}}$$

22-2　导出非稳定、常物性、有内热源的二维导热微分方程式

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \frac{Q}{c}Af(\alpha)\mathrm{e}^{-E/RT}$$

22-3　证明

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2}$$

22-4　导出 Frank-Kameneskii 公式

$$\ln\left(\frac{d}{T_{acr}}\right) = \frac{1}{2}\ln\frac{4\delta_r \lambda R}{QE\rho A} + \frac{E}{2RT_{acr}} = a + b\frac{1}{T_{acr}}$$

22-5　根据奥克托今的参数：$\rho = 1.63\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$，$Q = 2175.7\mathrm{J \cdot g^{-1}}$，$\lambda = 2.93\times10^{-3}\mathrm{J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}}$，$\delta_{界限} = f\left(\frac{E}{RT_0}\right)$ 关系数据：

$\alpha = E/RT_0$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\delta_{圆柱形}$	2.11	2.08	2.07	2.06	2.05	2.04	2.04	2.03	2.03	2.03	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01
$\delta_{球形}$	3.51	3.47	3.44	3.42	3.41	3.40	3.38	3.38	3.38	3.37	3.36	3.36	3.35	3.35	3.34	3.34	3.34

扼要地讨论如何从热爆炸的实验结果：

药柱直径，d/mm	临界温度，T_{cr}/℃
3.8	221
6.0	213
7.0	209
8.0	207
9.2	205

来估算化学动力学参数，再以所得的动力学参数计算其他温度下的临界尺寸，并和已有的实验曲线进行对比，借此验证热爆炸稳定理论的适用性。

22-6　从 F-K 热爆炸理论分析较低温度下硝化甘油热爆炸的可能性。

22-7　根据黑索今、泰安、特屈儿的放热分解反应动力学参数和热力学、热物性数据：

炸药名称	E /(J·mol^{-1})	A /s^{-1}	Q /(J·cm^{-3})	$\lambda\times10^4$ /(J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1})	ρ /(g·cm^{-3})
黑索今	198740	$10^{18.5}$ [5]	2719.6	29.3[5]	1.82[10]
泰安	196648	$10^{19.8}$ [6]	2928.8	25.1[9]	1.77[10]
特屈儿	158992	$10^{15.8}$ [7]	2175.7	9.62[9]	1.73[10](液态 1.53)

及 $\delta_{界限} = f\left(\frac{E}{RT_0}\right)$ 关系数据：

$\alpha = E/RT_0$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\delta_{圆柱形}$	2.11	2.08	2.07	2.06	2.05	2.04	2.04	2.03	2.03	2.03	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01
$\delta_{球形}$	3.51	3.47	3.44	3.42	3.41	3.40	3.38	3.38	3.38	3.37	3.36	3.36	3.35	3.35	3.34	3.34	3.34

分析这三种含能材料的热爆炸温度与容器形状和大小的关系。

22-8　从 Semenov 公式(1)、绝热爆炸诱导期(t)的分数式(2)和函数式(3)及 T-t 关系式(4),导出撞击起爆 t_b-T_{cr} 关系式(5)。

$$t = \frac{C_p RT^2}{QAE}\exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tag{1}$$

$$\frac{1}{t} = \frac{1}{\frac{C_p RT^2}{QAE}\exp\left(\frac{E}{RT}\right)} = \frac{QAE}{C_p RT^2 \exp(E/RT)} \tag{2}$$

$$f(t) = \int_0^t \tau^{-1}(T(t))\,\mathrm{d}t = \int_0^t \frac{QAE}{C_p RT^2 \exp(E/RT)}\mathrm{d}t,\quad f(t) = 1, t = t_b, T = T_{cr} \tag{3}$$

$$T = T_0 + kt \tag{4}$$

$$C_p(T_{cr} - T_0)/QAt_b \approx \exp(-E/RT_{cr}) \tag{5}$$

22-9　从撞击起爆 t_b-T_{cr} 关系式(1)、T_m(熔点)-T_{cr} 的关系式(2)及定义式(3)～式(5),导出关系式(6)。

$$C_p(T_{cr} - T_0)/QAt_b \approx \exp(-E/RT_{cr}) \tag{1}$$

$$T_{cr} = T_m + \beta P_b \tag{2}$$

$$x = (T_m - T_0 + \beta P_b)/T_0 \tag{3}$$

$$a = \frac{E}{RT_0} \tag{4}$$

$$b = \ln\left(\frac{QAt_b}{C_p T_0}\right) \tag{5}$$

$$b - \ln x = \frac{a}{(x+1)} \tag{6}$$

22-10　质量为 m、半径为 R_h 的圆柱落锤在某高处自由下落,经时间 t 后撞击 EMs,致密度为 ρ、爆热为 Q、半径为 R_h、厚度为 h 的圆柱薄层 EMs 爆炸,试问该落锤施于 EMs 多少牛顿力?

22-11　略述确定 T_{acr}、$s(T)$-T 关系、S_d 和 P_{TE} 的技术途径。

第 23 章　含能材料在爆轰区热作用下的温度响应

23.1　温度响应数学表达式的导出[235]

为求方程(23-1)中的 θ,考虑一维热传导方程

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \theta}{\partial t} = \dfrac{\lambda}{\rho C_{\mathrm{p}}}\left(\dfrac{\partial^2 \theta}{\partial r^2}\right) \\ \theta|_{t=0} = f(r), \quad r > a \\ \theta|_{r=a} = \phi(t), \quad t > 0 \end{cases} \tag{23-1}$$

令

$$B = \frac{\lambda}{\rho C_{\mathrm{p}}}, \quad \theta = \theta_1 + \theta_2$$

θ_1 满足

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \theta_1}{\partial t} = B\left(\dfrac{\partial^2 \theta_1}{\partial r^2}\right) \\ \theta_1|_{t=0} = f(r), \quad r > a \end{cases} \tag{23-2}$$

θ_2 满足

$$\begin{cases} \dfrac{\partial \theta_2}{\partial t} = B\left(\dfrac{\partial^2 \theta_2}{\partial r^2}\right) \\ \theta_2|_{r=0} = \phi(t), \quad t > a \end{cases} \tag{23-3}$$

式中,θ、t、λ、ρ、C_{p}、r、a 和 B 有通常的含义。

因为

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad -\infty < r < +\infty \\ u|_{t=0} = f(r) \end{cases} \tag{23-4}$$

的解为

$$u = \frac{1}{2\sqrt{\pi B t}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(r')\, \mathrm{e}^{-(r-r')^2/4Bt}\, \mathrm{d}r' \tag{23-5}$$

所以,半无界问题

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, \quad r > 0 \\ u|_{t=0} = f(r) \end{cases} \tag{23-6}$$

的解为

$$u=\frac{1}{2\sqrt{\pi Bt}}\int_0^{+\infty}f(r')\left(e^{-(r-r')^2/4Bt}-e^{-(r+r')^2/4Bt}\right)dr' \tag{23-7}$$

通过平移变换有 $r>a$ 的半无界问题

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\theta_1}{\partial t}=B\dfrac{\partial^2\theta_1}{\partial r^2}, & r>a\\ \theta_1\mid_{t=0}=f(r)\end{cases}$$

的解为

$$\theta_1=\frac{1}{2\sqrt{\pi Bt}}\int_0^{+\infty}f(r')\left(e^{-(r-r')^2/4Bt}-e^{-(r+r'-2a)^2/4Bt}\right)dr' \tag{23-8}$$

因为

$$\begin{cases}\dfrac{\partial u}{\partial t}=B\dfrac{\partial^2 u}{\partial r^2}, & r>0\\ u\mid_{r=0}=\phi(t)\end{cases} \tag{23-9}$$

的解为

$$u=\frac{r}{2\sqrt{\pi B}}\int_0^{r}\frac{e^{-r^2/4B(t-\lambda)}}{(t-\lambda)^{3/2}}\phi(t)d\lambda \tag{23-10}$$

令

$$\frac{r}{2\sqrt{\pi(t-\lambda)}}=u,\quad t-\lambda=\frac{r^2}{4Bu^2}$$

所以

$$u=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{r}{2\sqrt{\pi B}}}^{+\infty}\phi\left(t-\frac{r^2}{4Bu^2}\right)e^{-u^2}du \tag{23-11}$$

通过平移变换

$$\begin{cases}\dfrac{\partial\theta_2}{\partial t}=B\dfrac{\partial^2\theta_2}{\partial r^2}\\ \theta_2\mid_{r=a}=\phi(t), & t>0\end{cases}$$

的解为

$$\theta_2=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{r-a}{2\sqrt{\pi B}}}^{+\infty}\phi\left(t-\frac{(r-a)^2}{4Bu^2}\right)e^{-u^2}du \tag{23-12}$$

最后

$$\theta=\theta_1+\theta_2$$

$$\theta=\frac{1}{2\sqrt{\pi Bt}}\int_0^{+\infty}f(r')\left(e^{-(r-r')^2/4Bt}-e^{-(r+r'-2a)^2/4Bt}\right)dr'+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{r-a}{2\sqrt{\pi B}}}^{+\infty}\phi\left(t-\frac{(r-a)^2}{4Bu^2}\right)e^{-u^2}du \tag{23-13}$$

$t=0$ 时，$f(r)=\text{constant}=0$，$\phi(t)=\text{constant}=\theta_0$，于是有

$$\theta_r = \frac{2\theta_0}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{r-a}{2\sqrt{\pi B}}}^{+\infty} e^{-u^2}\,du = \theta_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{r-a}{2\left(\frac{\lambda}{\rho C_p}t\right)^{\frac{1}{2}}}\right) \tag{23-14}$$

对不考虑热点（$a=0$）的一维渗透（$r=x$）材料体系，由 $\theta_r = Q_x = T - T_0$，$\theta_0 = T_{ig} - T_0$，得

$$T = T_0 + (T_{ig} - T_0)\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\left(\frac{\lambda}{\rho C_p}t\right)^{1/2}}\right) \tag{23-15}$$

方程(23-15)称描述热致材料中的温度渗透深度（x）和温度 $T(x,t)$ 关系的表达式。

一旦将材料数据：λ、ρ、C_p、T_0，EMs爆轰区温度(爆温)数据 T_{ig}，维持材料表面温度 T_{ig} 的持续时间 $t=20\times10^{-9}$s 代入方程(23-15)，就可得如图23-1所示的 T-x 关系曲线。

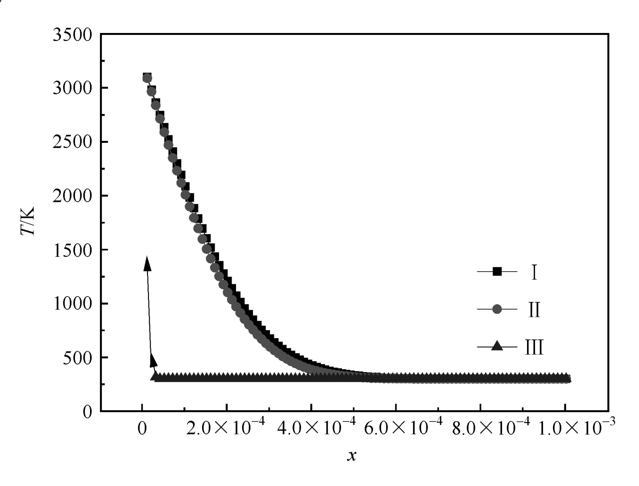


图23-1　T-x 关系曲线

23.2　计 算 实 例

为从方程(23-15)求颗粒体系中温度［$T(x,t)$］和温度渗透深度（x）的关系曲线，胡荣祖及其合作者[235]编制了估算 $T(x,t)$-x 关系的软件，进行了将表23-1中体系Ⅰ～Ⅲ的热物性参量（T_0、λ、ρ、C_p），钝感RDX的爆轰持续时间 $t=20\times10^{-9}$s 和理论爆轰区温度 $T_{ig}=3281.48$K 值代入方程(23-15)的数值计算，结果如图23-1所示。据此知，在爆轰区内，达到体系点火温度 $T_{ig}=2070$K（体系Ⅰ）、1209.15K（体系Ⅱ）和485.68K（体系Ⅲ）的渗透深度分别为：1.053μm、1.85μm 和0.2μm，温度保持初温 $T_0=300$K 的深度为 x(体系Ⅰ)$=10.5\mu$m，x(体系Ⅱ)$=$

9.6μm 和 x(体系Ⅲ)=0.6μm。若考虑爆轰区内体系Ⅰ～Ⅲ为片状,双侧加热,则在 $t=20\times10^{-9}$ s 时间内,满足 $T_{ig}=2070$K (体系Ⅰ)、1209.15K (体系Ⅱ)和 485.68K (体系Ⅲ)的厚度可分别达 2.106μm、3.70μm 和 0.4μm。

表 23-1　体系Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ的热物性

体　系	T_0 /K	λ/(J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1})	ρ/(g·cm^{-3})	C_p /(J·g^{-1}·K^{-1})
Ⅰ(铝颗粒)	300	2.37	2.688	0.905
Ⅱ($3Fe_3O_4$-8Al 铝热剂颗粒)	300	1.833	3.258	0.670
Ⅲ[含 Al(59/20/20/0.5/0.5-RDX/AP/Al/黏合剂/添加剂)颗粒]	300	0.0044	1.711	0.883

习　题

23-1　依据 80/20-Ti/聚四氟乙烯颗粒体系的热物性参量:$T_0=300$K,$\lambda=0.003\ 12$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},$\rho=3.71$g·cm^{-3},$C_p=0.256$J·g^{-1}·K^{-1}及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据:$T_{ig}=3281.48$K,$t=20\times10^{-9}$ s。

(1)构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度[$T(x,t)$]与温度渗透深度(x)的关系曲线;

(2)计算致颗粒体系达点火温度 784.15K 和 300.5K 的 x 值。

23-2　依据 $C_{1.11}H_{1.98}N_{1.76}O_{1.76}Al_{1.19}$颗粒体系的热物性参量:$T_0=300$K,$\lambda=0.00723$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},$\rho=2.00$g·cm^{-3},$C_p=0.872$J·g^{-1}·K^{-1}及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据:$T_{ig}=3281.48$K,$t=20\times10^{-9}$ s。

(1)构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度[$T(x,t)$]与温度渗透深度(x)的关系曲线;

(2)计算致颗粒体系达点火温度 500.04K 和 300.5K 的 x 值。

23-3　依据 $C_{1.5}H_{2.99}N_{2.61}O_{2.66}$颗粒体系的热物性参量:$T_0=300$K,$\lambda=0.00346$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},$\rho=1.846$g·cm^{-3},$C_p=0.8733$J·g^{-1}·K^{-1}及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据:$T_{ig}=3281.48$K,$t=20\times10^{-9}$ s。

(1)构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度[$T(x,t)$]与温度渗透深度(x)的关系曲线;

(2)计算致颗粒体系达点火温度 551.35K 和 300.5K 的 x 值。

23-4　依据 $C_{0.91}H_{1.07}N_{0.43}O_{0.68}Al_{0.63}$颗粒体系的热物性参量:$T_0=300$K,$\lambda=0.00232$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1},$\rho=1.826$g·cm^{-3},$C_p=0.905$J·g^{-1}·K^{-1}及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据:$T_{ig}=3281.48$K,$t=20\times10^{-9}$ s。

(1)构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度[$T(x,t)$]与温度渗透深度(x)的关系曲线;

(2)计算致颗粒体系达点火温度 502.64K 和 300.5K 的 x 值。

23-5　依据 $C_{2.22}H_{2.45}N_{2.07}O_{2.07}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00199J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.736g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.084J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 494.95K 和 300.5K 的 x 值。

23-6　依据 $C_{2.04}H_{2.50}N_{2.15}O_{2.68}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00198J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.752g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.083J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 494.95K 和 300.5K 的 x 值。

23-7　依据 $C_{2.39}H_{2.40}N_{1.87}O_{2.66}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00185J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.721g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.085J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 495.55K 和 300.5K 的 x 值。

23-8　依据 $C_{2.17}H_{1.97}N_{1.44}O_{2.23}Al_{0.59}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00366J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.811g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.903J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 498.00K 和 300.5K 的 x 值。

23-9　依据 $C_{1.48}H_{2.67}N_{2.02}O_{2.39}Al_{0.67}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00239J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.829g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.906J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 473.01K 和 300.5K 的 x 值。

23-10　依据 $C_{1.52}H_{2.40}N_{2.06}O_{2.88}Al_{0.19}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00241J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.805g\cdot cm^{-3}$，$C_p=1.002J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48K$，$t=20\times10^{-9}s$。

(1) 构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度 [$T(x,t)$] 与温度渗透深度 (x) 的关系曲线；

(2) 计算致颗粒体系达点火温度 475.500K 和 300.5K 的 x 值。

23-11　依据 $C_{1.98}H_{2.49}N_{1.59}O_{2.09}Al_{0.67}$ 颗粒体系的热物性参量：$T_0=300K$，$\lambda=0.00281J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，$\rho=1.786g\cdot cm^{-3}$，$C_p=0.907J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$ 及硝基甲烷的理论爆轰区温度

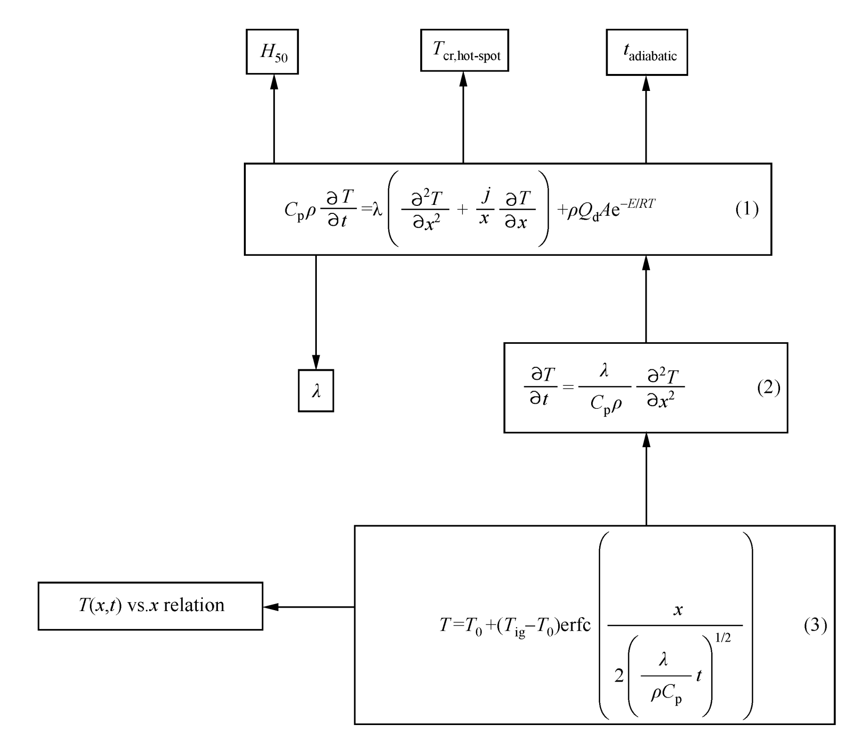
和爆轰持续时间数据：$T_{ig}=3281.48\text{K}$，$t=20\times10^{-9}\text{s}$。

(1)构筑硝基甲烷爆轰区热作用所致颗粒体系温度［$T(x,t)$］与温度渗透深度(x)的关系曲线；

(2)计算致颗粒体系达点火温度 494.75K 和 300.5K 的 x 值。

23-12　根据习题 23-1～23-11 中 11 种颗粒体系(依次用 1,2,…,11 表示)的 λ 值和计算所得的 300.5K 的 x 值，分析 x 与 λ 的变化趋势。

23-13　在热平衡方程(1)的拓展箭号上填入相应的假设(或简化条件)，使估算 H_{50}、$T_{cr,hot\ spot}$、λ 和描述 $T(x,t)$-x 关系的数学表达式的导出过程成立。



第 24 章　小药量含能材料的热安全性判据

24.1　特征分解温度（$T_{0\ \mathrm{or\ e\ or\ p}}$）

特征分解温度（$T_{0\ \mathrm{or\ e\ or\ p}}$）随等速升温速率变化的表达式是通过差式扫描量热（DSC）或微量热（MC）实验测定，采用实验数据［β、T_{0i}、T_{ei}、T_{pi}（$i=1,2,\cdots,L$）］拟合得到的。常用的 $T_{0\ \mathrm{or\ e\ or\ p}}=f(\beta)$ 的函数形式为

$$T_{0\ \mathrm{or\ e\ or\ p}}=a+b\beta_i+c\beta_i^2+d\beta_i^3+e\beta_i^4,\quad i=1,2,\cdots,L \tag{24-1}$$

式中，T_0 为热流曲线离开基线的温度；T_e 为 onset 温度；T_p 为放热反应热流曲线的峰顶温度；T_{00}、T_{e0} 和 T_{p0} 分别为 $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e 和 T_p 值；$a=T_{00\ \mathrm{or}\ e0\ \mathrm{or}\ p_0}$；$a$、$b$、$c$、$d$、$e$ 为 EM 的特性常数，随 EM 的物种、相态及使用的 β 范围不同而不同。

$T_{0\ \mathrm{or\ e\ or\ p}}$ 值越高，表示 EM 对热抵抗能力越好。

24.2　自加速分解温度

以等速升温速率（β）条件下试样放热分解热流曲线前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点对应的温度（onset 温度，T_e）定为该实验条件下试样的分解温度，以 $\beta\to0$ 的 T_e 值［T_{e0}］视为试样的自加速分解温度（self-accelerating decomposition temperature，$T_{\mathrm{SADT}}=T_{e0}$）。定义 T_{00}、T_{e0} 和 T_{p0} 值的示意图如图 24-1 所示。

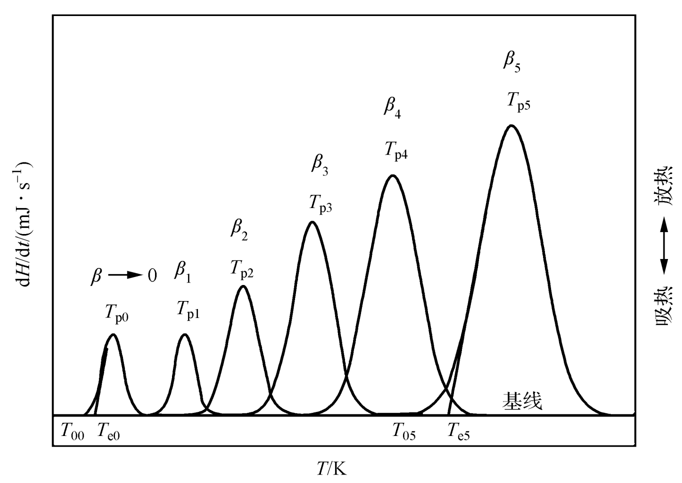


图 24-1　定义 T_{00}、T_{ei}（T_{SADT}）和 T_{p0} 值的热流曲线示意图

T_{SADT} 值越高,EM 对热抵抗能力越好。

24.3 分 解 热

EM 属亚稳态体系,受撞击、加热,其能量变化主要表现在分解热。若用温度 T、质量 m 和储存/加工时间 t 来规定亚稳体系,则能量变化主要表现在分解热就是这个状态的函数,如下式所示:

$$Q_{dec} = f(T, m, t) \tag{24-2}$$

$$dQ_{dec} = \left(\frac{\partial Q_{dec}}{\partial T}\right) dT + \left(\frac{\partial Q_{dec}}{\partial m}\right) dm + \left(\frac{\partial Q_{dec}}{\partial t}\right) dt \tag{24-3}$$

因此,分解热是 EM 在加工/储存/运输期内不安全的主要和直接因素,是贯穿整个加工/储存/运输过程的主要矛盾,是 EMs 内部主要物理化学变化的集中表现。

通常 Q_d 值由 DSC 测得,但 DSC 的直接测定法所得值与标准值之间存在 ±10% 的误差,这样大的误差是热化学测量不允许的。为了得到较精确的 Q_d,按定量热分析原理,选熔点与热分解温度相近熔融焓已知的物质做标样,做相同条件的实验,通过下式:

$$|\Delta H_{EM}| = \frac{|\Delta H_{标}|(S/m)_{EM}}{(S/m)_{标}} \tag{24-4}$$

计算分解热($Q_{dec} = |\Delta H_{EM}|$)。式中,$|\Delta H_{EM}|$ 为分解焓,$J \cdot g^{-1}$;S 为分解峰面积,mm^2;m 为试样质量,g。

Q_{dec} 值越大,体系潜在危险性越大。

24.4 绝热分解温升

视 EM 分解反应放出的热量全部被 EM 本身吸收而引起的温度升高为绝热分解温升

$$T_a = \frac{Q_{dec}}{C_p} \tag{24-5}$$

式中,Q_{dec} 为分解热,$J \cdot g^{-1}$;C_p 为定压比热容,$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$。

T_a 值越高,热安全越好。

24.5　热　温　熵

若 EM 等速升温受热分解，经历不可逆过程

$$\mathrm{EM} \xrightarrow[\Delta]{\text{分解}} \mathrm{product(s)} + \mathrm{product(g)} + Q$$

状态：A　　　　　　　B

从状态 A 变到状态 B，则体系的热温升为

$$\Delta S = S_B - S_A = \sum_A^B \frac{\delta_Q}{T} = \frac{Q_{dec}}{T_{p0}} \tag{24-6}$$

ΔS 越大，体系对热的抵抗能力越差。

24.6　爆炸能力 E_p

依据不锈钢密封池(图 24-2～图 24-4)测得的密封 DSC(SC-DSC)数据(表 24-1)，Yoshida 等[236]作了如图 24-5 所示的 $\lg(Q_{dec}/(\mathrm{cal \cdot g^{-1}}))$-$\lg(T_e/℃-25)$的关系图，得到了估算快速能量释放至爆的函数式

$$E_p = \lg(Q_{dec}) - 0.38\lg(T_{e,10K/min} - 298) - 1.05 \tag{24-7}$$

式中，E_p 为爆炸能力；Q_{dec} 为分解热，$\mathrm{J \cdot g^{-1}}$；$T_{e,10K/min}$ 为 $10\mathrm{K \cdot min^{-1}}$ 时 DSC 曲线的 onset 温度，K。

E_p 为正值，表示可能爆炸；负值表示不可能爆炸。E_p 值越大，表明爆炸与否越可靠。

24.7　撞击敏感性 S_s

同理，依据表 24-1 所示 SC-DSC 数据，Yoshida 等[236]作了如图 24-6 所示的 $\lg(Q_{dec}/(\mathrm{cal \cdot g^{-1}}))$-$\lg(T_e/℃-25)$ 的关系图，提出了撞击敏感性 S_s 的定义式

$$S_s = \lg(Q_{dec}) - 0.72\lg(T_{e,10K/min} - 298\mathrm{K}) - 0.36 \tag{24-8}$$

S_s 为负值，表示撞击敏感性小于间二硝基苯；正值表示撞击敏感性大于间二硝基苯。

表 24-1　由 DSC 数据估算得到的爆炸能力(E_p)和撞击敏感性(S_s)[236]

化合物	Q_{DSC}/(4.184 J·g^{-1})	T_{DSC}/℃	lg Q_{DSC}	lg(T_{DSC}−25)	爆炸能力 E_p实验结果		撞击敏感性 S_s 实验结果	
TNT	600	309	2.78	2.45	0.18	+	0.04	+
苦味酸	536	274	2.73	2.40	0.15	+	0.02	+
三硝基-间二甲苯	637	308	2.80	2.45	0.20	+	0.06	+
间二硝基苯	700	340	2.85	2.50	0.23	+	0.07	+
二硝基甲苯	500	320	2.70	2.47	0.09	+	−0.06	−
重氮二硝基苯酚	496	155	2.70	2.11	0.23	+	0.20	+
RDX	968	214	2.99	2.28	0.45	+	0.37	+
HMX	821	287	2.91	2.42	0.32	+	0.19	+
DPT	690	190	2.84	2.22	0.33	+	0.26	+
硝酸铵	401	258	2.60	2.37	0.03	+	−0.09	−
$(NH_4)_2SO_4 \cdot 2NH_4NO_3$	612	288	2.79	2.42	0.20	+	0.07	+
过氧化苯酰(BPO)	295	112	2.47	1.94	0.06	+	0.09	+
90% BPO+10%水,H_2O	265	112	2.42	1.94	0.01	+	0.04	+
80% BPO+10%水,H_2O	235	112	2.37	1.94	−0.04	−	−0.01	−
过氧化十二烷酰	210	86	2.32	1.79	−0.03	−	0.05	+
六水-过氧化苯二酸镁	160	94	2.20	1.83	−0.17	−	−0.10	−
特丁基苯甲酸酯	293	129	2.47	2.02	0.03	+	0.04	+
二枯基过氧化物	188	151	2.27	2.10	−0.20	−	−0.22	−
偶氮二碳酰胺	250	203	2.40	2.25	−0.13	−	−0.20	−
偶氮双特丁腈	290	100	2.46	1.88	0.08	+	0.13	+
对-甲基磺酰肼	220	128	2.34	2.10	−0.13	−	−0.15	
5-氯代噻二唑(5-CT)	350	168	2.54	2.16	0.05	+	0.01	+
二甲基亚磺酸钠	159 71	100 252			−0.10	−	−0.12	

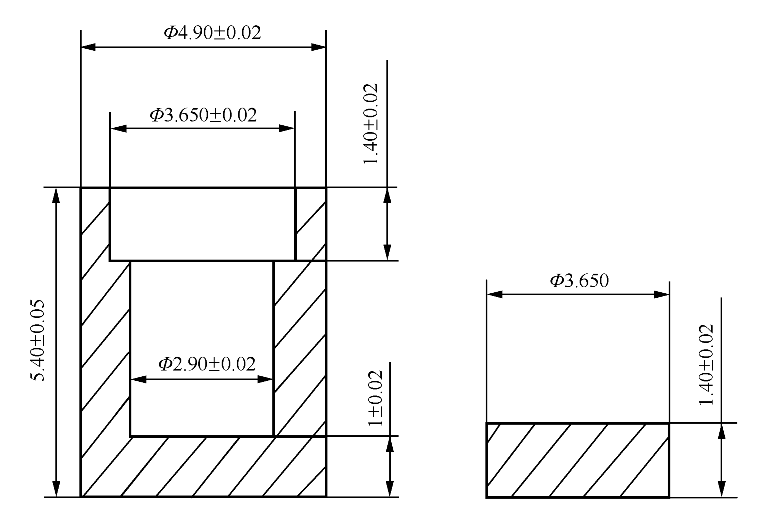


图 24-2　不锈钢密封池示意图

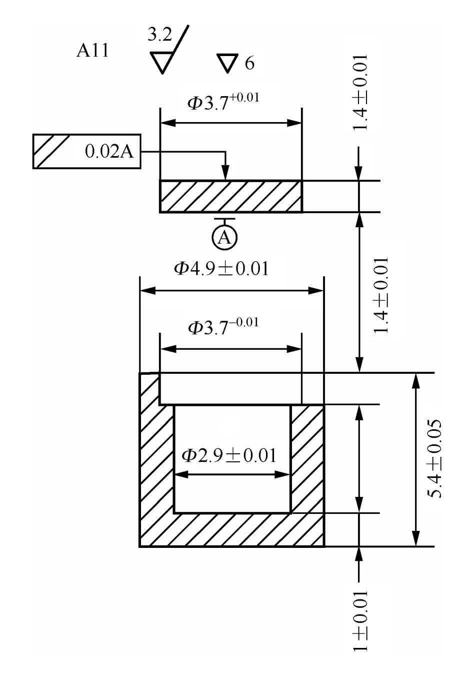


图 24-3　不锈钢密封池示意图

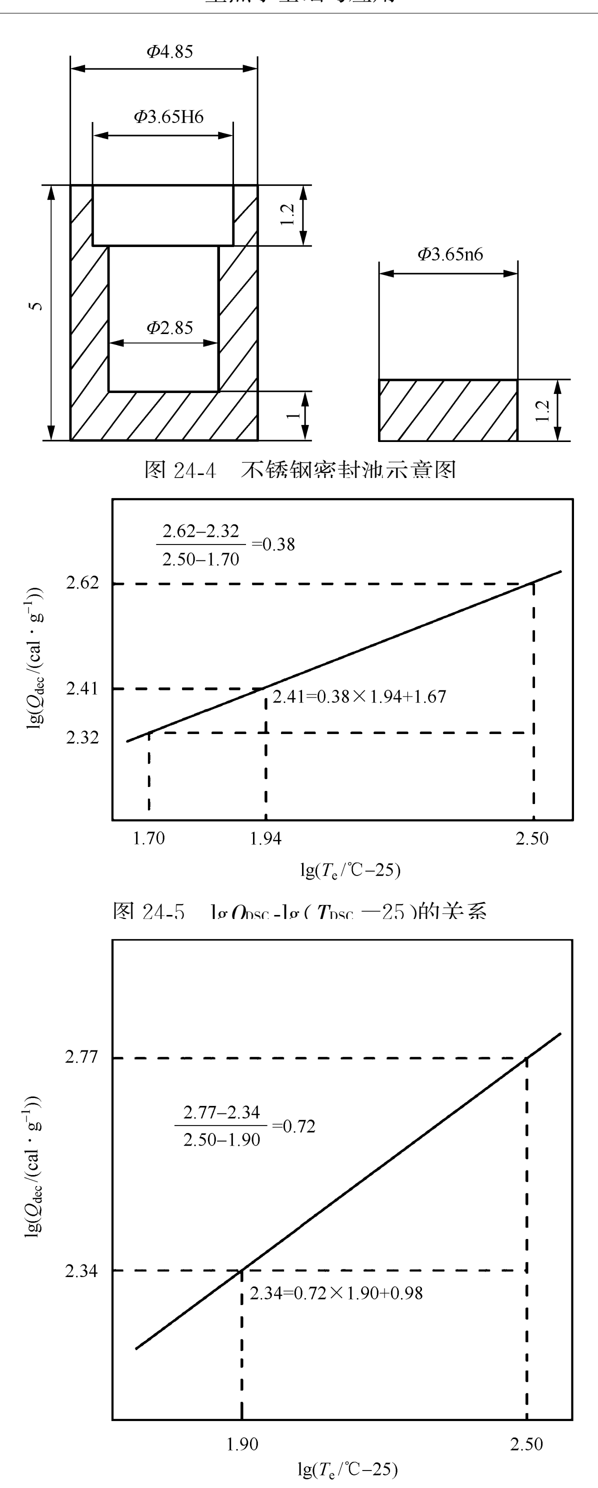


图 24-4　不锈钢密封池示意图

图 24-5　lg Q_{DSC}-lg(T_{DSC} −25)的关系

图 24-6　Q_{DSC}-lg(T_{DSC} −25)的关系

24.8 相　容　性

以微热量计测得的热流曲线前缘上斜率最大点的切线与外延线的交点对应的时间或某一时刻的放热速率，评价试样的安定性。

用混合体系的热流曲线与由纯组分热流曲线叠加绘制的混合体系的理论热流曲线的差值，评价试样组分内相容性和试样与接触材料的外相容性。

若理论热流曲线位于混合体系实测热流曲线之上或两者基本重叠，则混合体系是相容的。若理论热流曲线位于混合体系实测热流曲线之下或混合体系热流曲线位于试验基线以下，则判定该混合体系为不相容。

空白试验基线对理论曲线的准确确定十分重要，其确定方法：先称取与试样等量的参比物两份，分别置于试样反应器和参比物反应器内，再将盛有参比物的试样反应器和参比反应器同时置于微热量计的测量池和参比池内，做空白试验，视稳定后的基线为试验基线。

图 24-7～图 24-35 示出了用 BT-215 微热量计测得的 29 种混合体系的热流曲线[237,238(a)]。对照上述相容性的评价原则，可知图 24-7～图 24-25 示出的 19 个混合体系是相容的，图 24-26～图 24-35 示出的 10 个混合体系是不相容的。

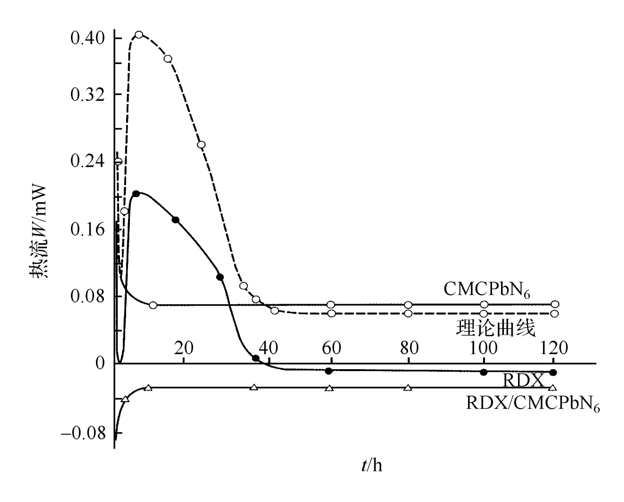


图 24-7　RDX/羧甲基纤维素叠氮化铅体系的热流曲线

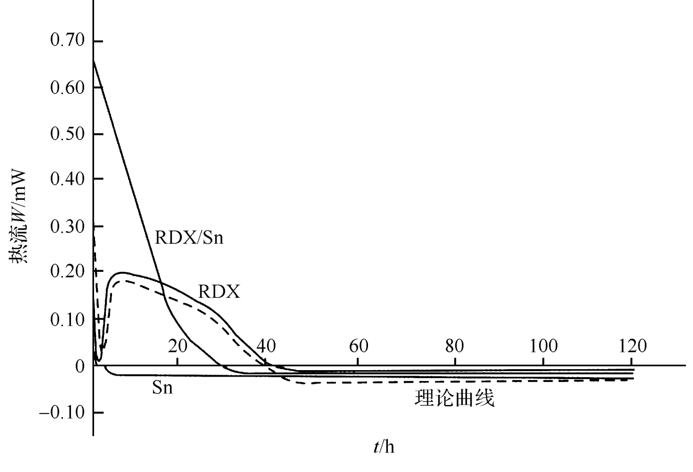


图 24-8　RDX/锡体系的热流曲线

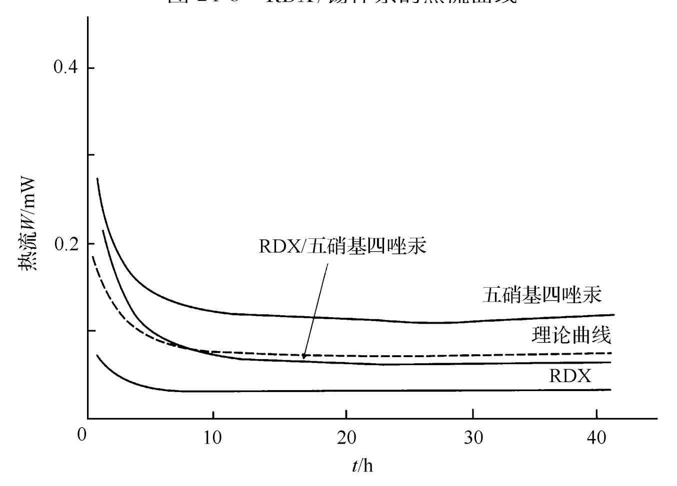


图 24-9　RDX/五硝基四唑汞体系的热流曲线

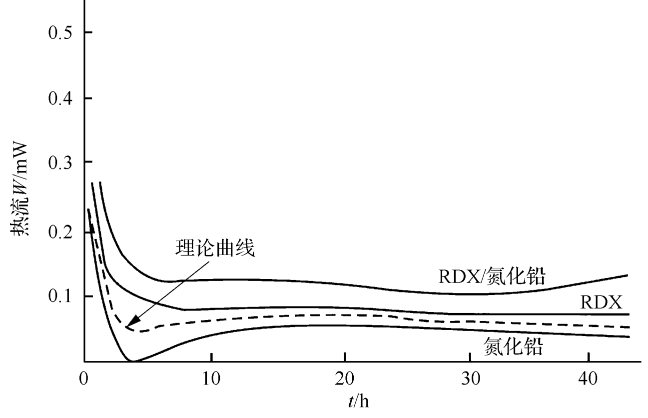


图 24-10　RDX/氮化铅体系的热流曲线

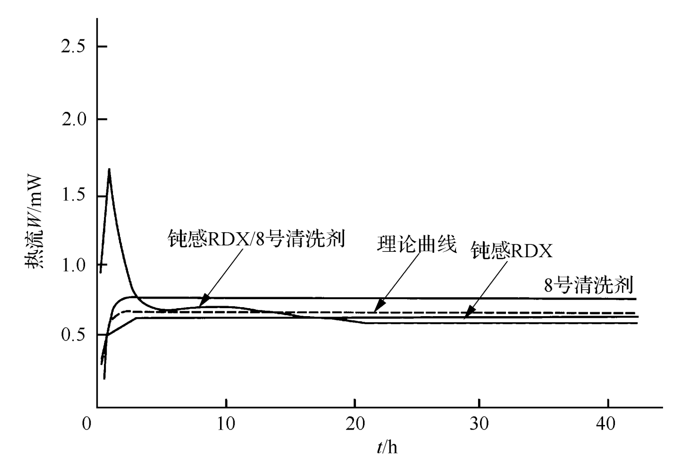


图 24-11　RDX/8 号清洗剂体系的热流曲线

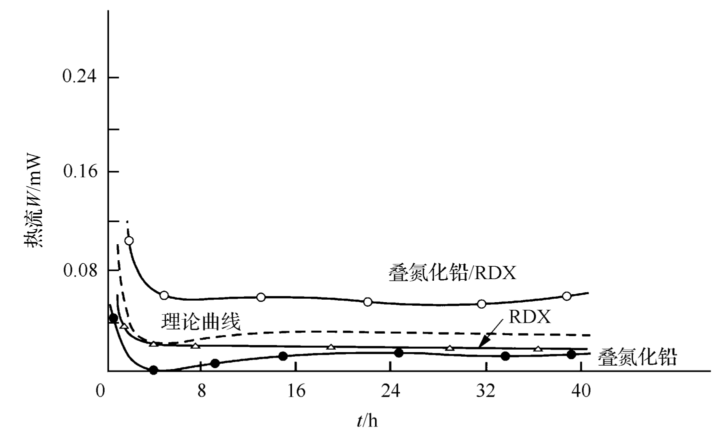


图 24-12　叠氮化铅/RDX 体系的热流曲线

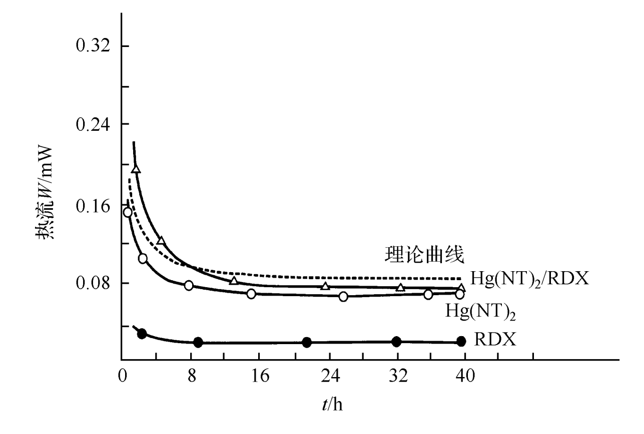


图 24-13　$Hg(NT)_2$/RDX 体系的热流曲线

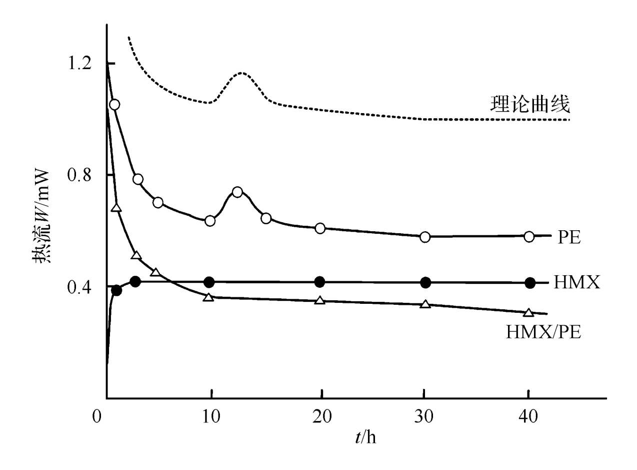


图 24-14　HMX/PE 体系的热流曲线

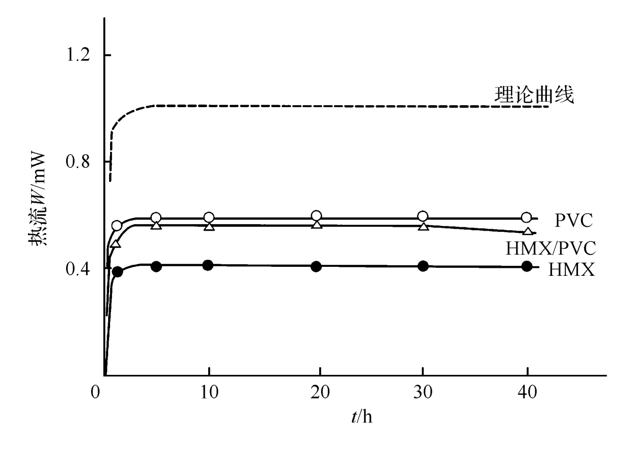


图 24-15　HMX/PVC 体系的热流曲线

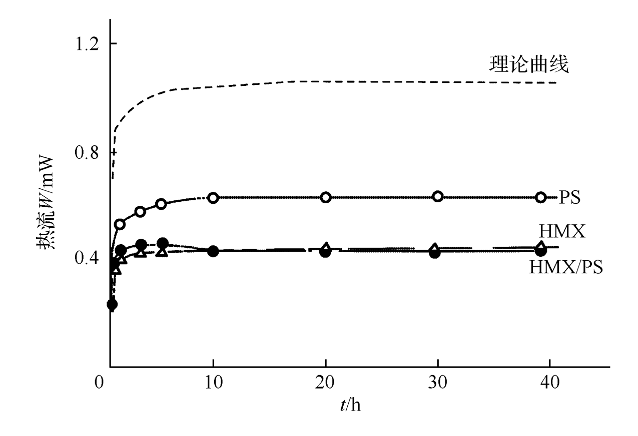


图 24-16　HMX/PS 体系的热流曲线

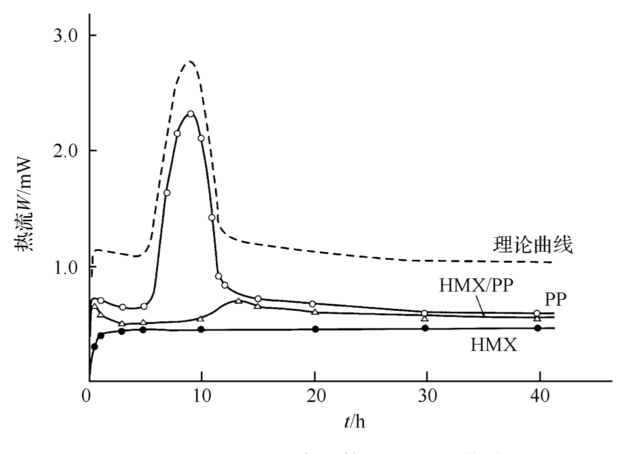


图 24-17　HMX/PP 体系的热流曲线

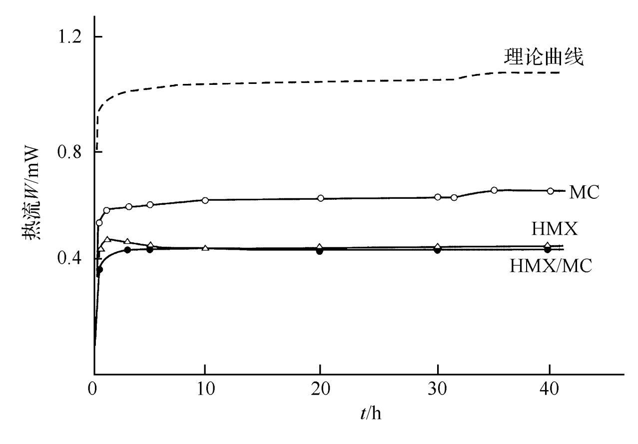


图 24-18　HMX/MC 体系的热流曲线

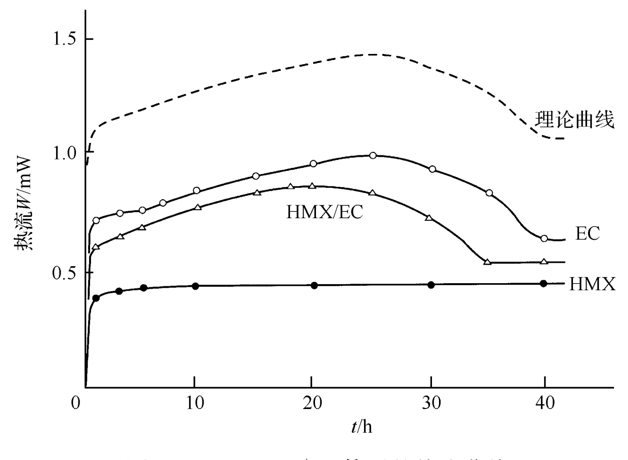


图 24-19　HMX/EC 体系的热流曲线

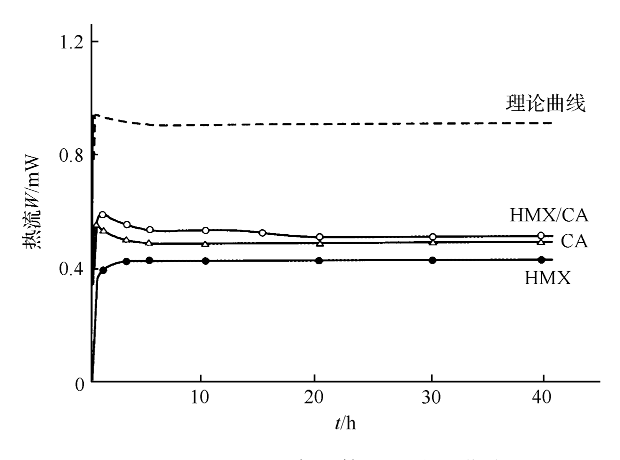


图 24-20　HMX/CA 体系的热流曲线

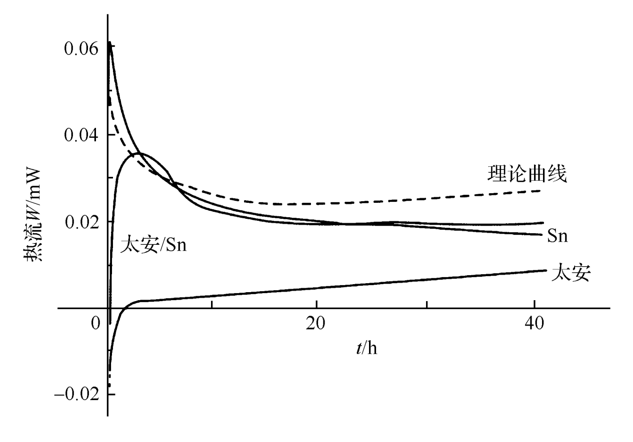


图 24-21　太安 /Sn 体系的热流曲线

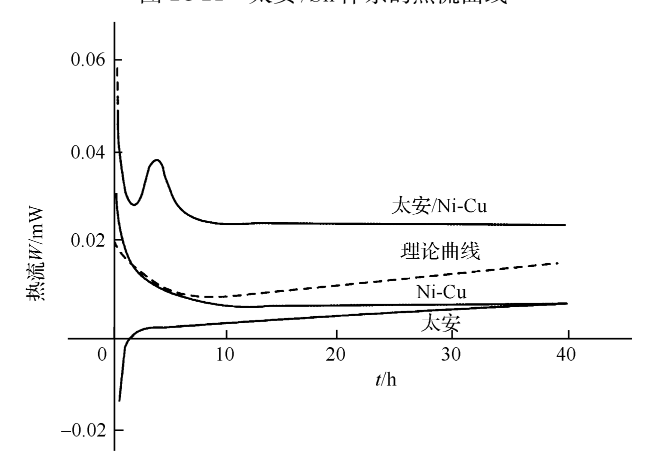


图 24-22　太安 / Ni-Cu 体系的热流曲线

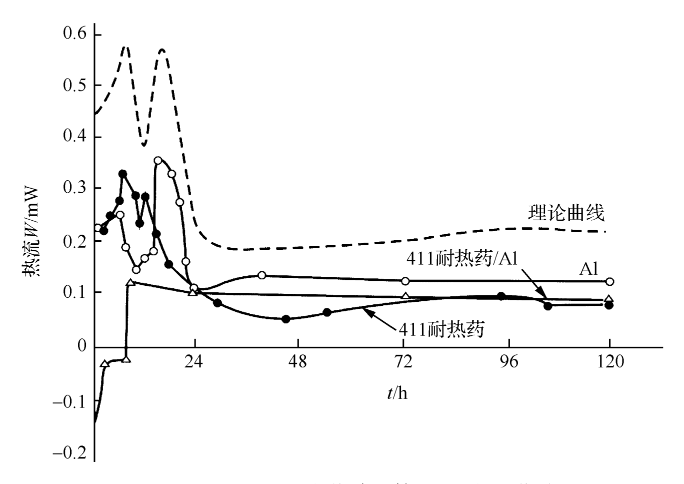


图 24-23　411 耐热药/Al 体系的热流曲线

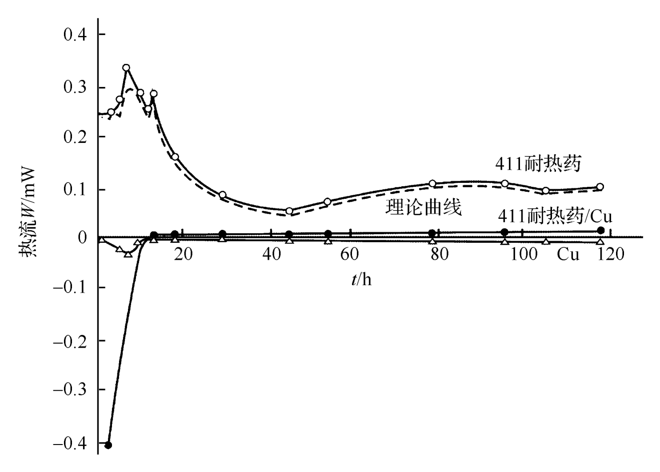


图 24-24　411 耐热药/Cu 体系的热流曲线

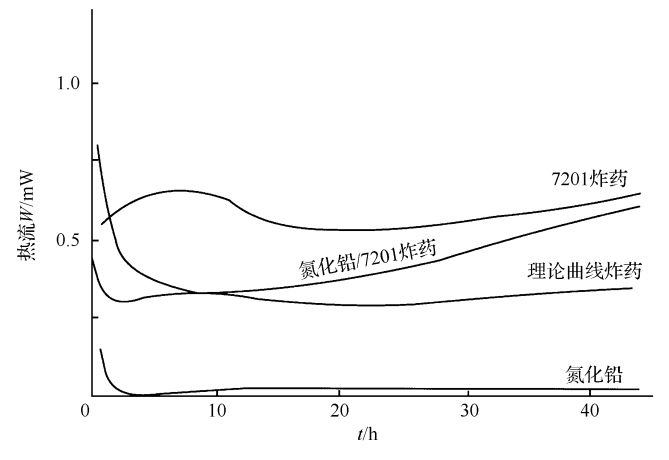


图 24-25　氮化铅/7201 炸药体系的热流曲线

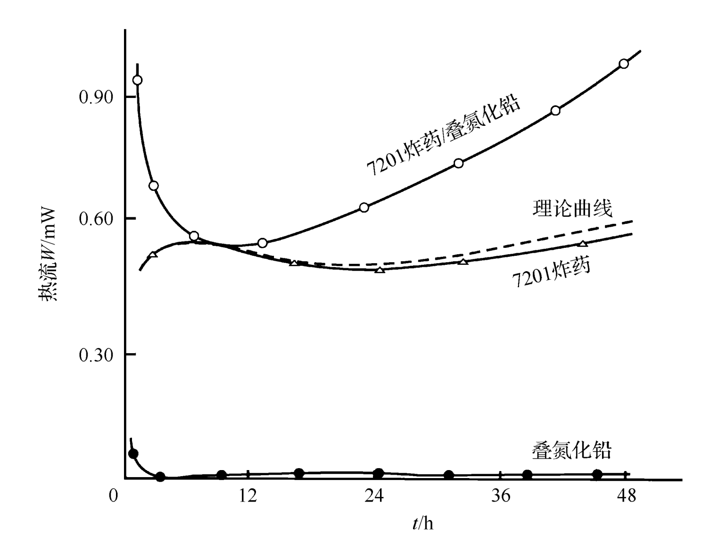


图 24-26　7201 炸药/叠氮化铅体系的热流曲线

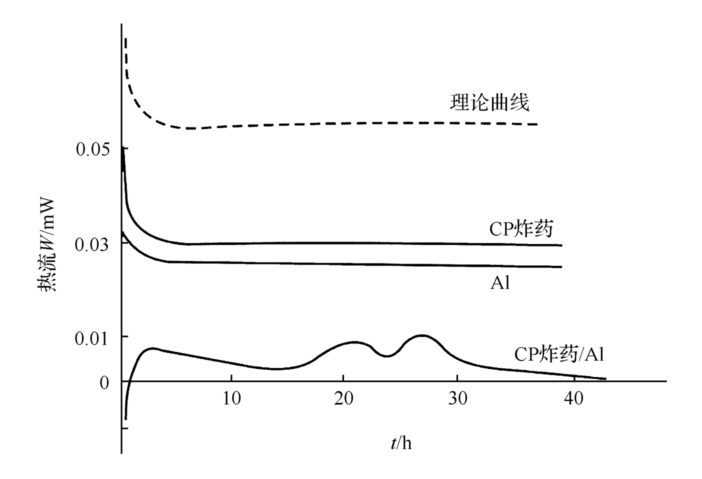


图 24-27　CP 炸药/Al 体系的热流曲线

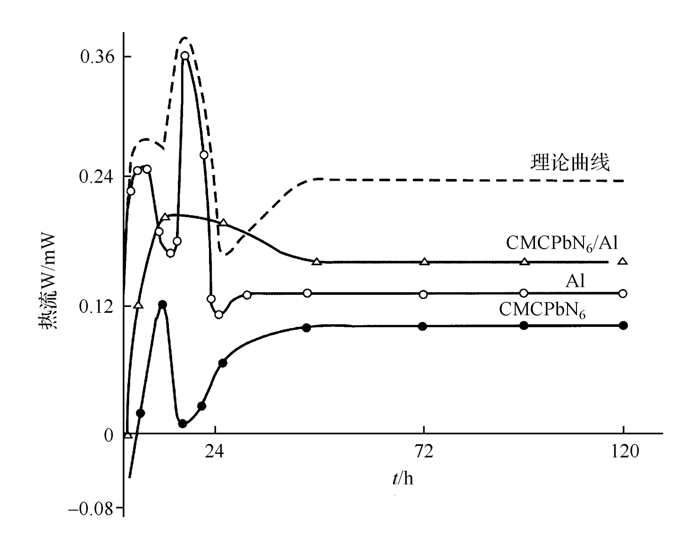


图 24-28　CMCPbN$_6$ /Al 体系的热流曲线

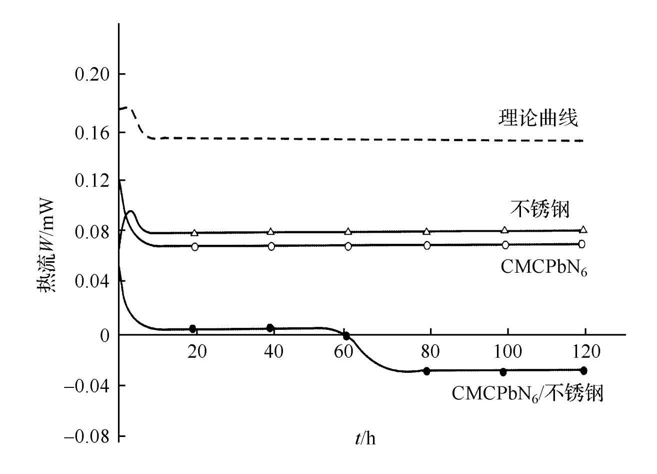


图 24-29　CMCPbN$_6$ /不锈钢体系的热流曲线

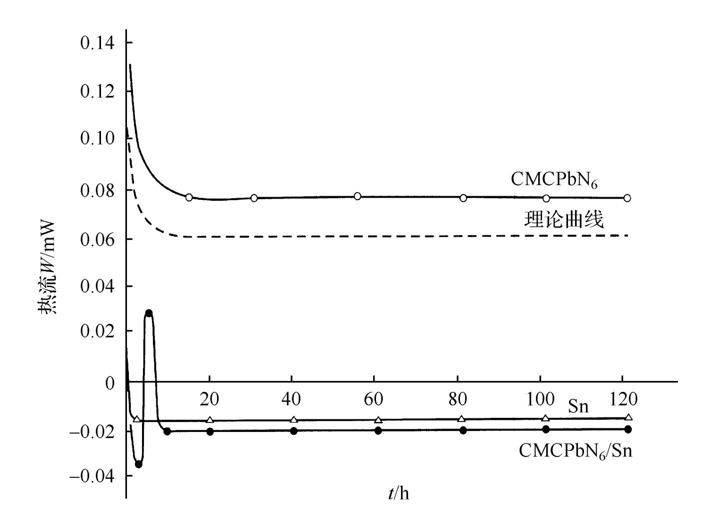


图 24-30　CMCPbN6 /Sn 体系的热流曲线

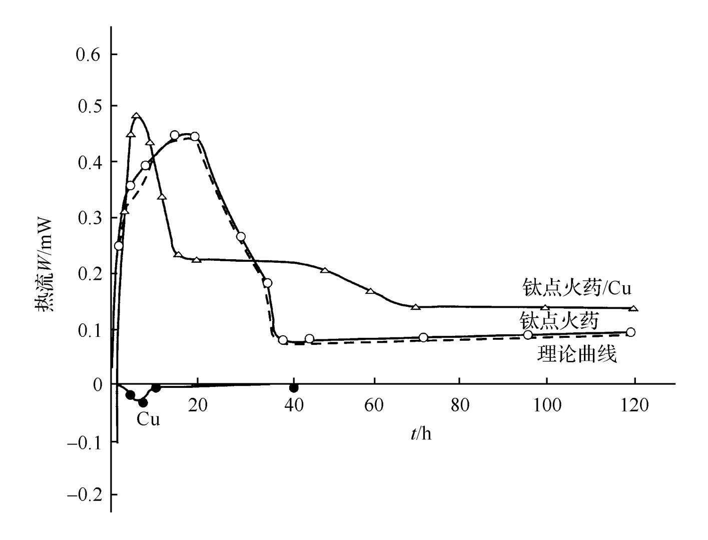


图 24-31　钛点火药/Cu 体系的热流曲线

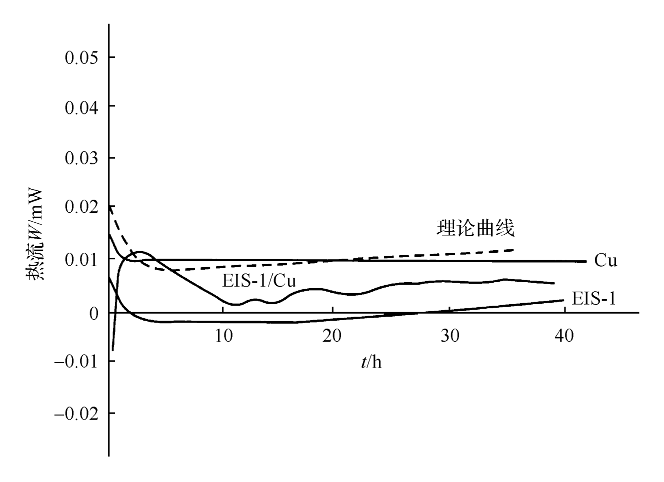


图 24-32　EIS-1/Cu 体系的热流曲线

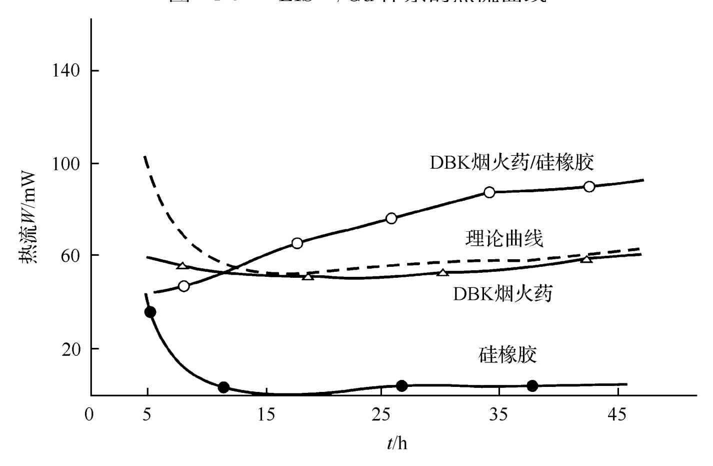


图 24-33　DBK 烟火药/硅橡胶体系的热流曲线

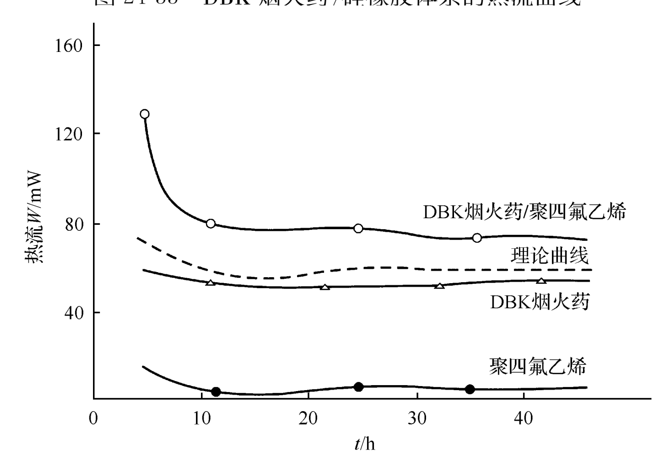


图 24-34　DBK 烟火药/聚四氟乙烯体系的热流曲线

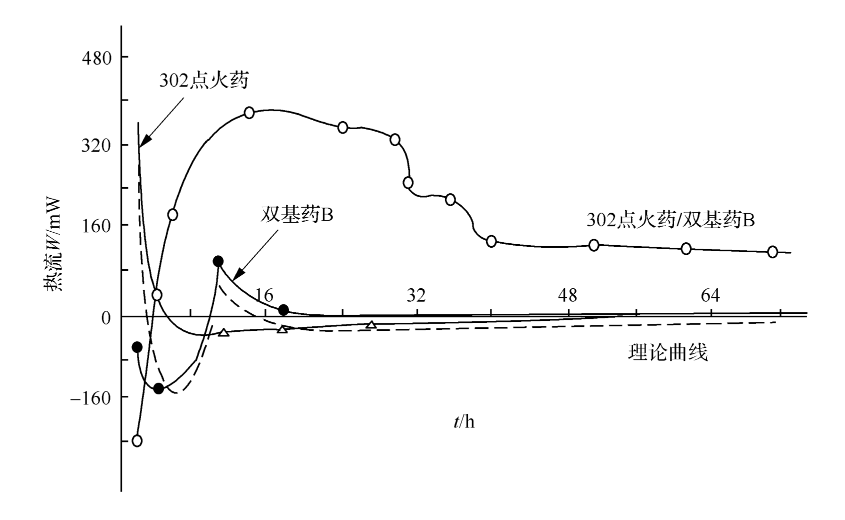


图 24-35　302 点火药/双基药 B 体系的热流曲线

24.9　绝热至爆时间(t_c)

绝热至爆时间定义式为

$$t_c = \frac{C_p R T_i^2 \exp(E/RT_i)}{EAQ_{dec}} \tag{24-9}$$

式中，t_c 为绝热至爆时间；C_p 为比热容，$J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$；$R$ 为气体常量，8.314$J \cdot g^{-1} \cdot mol^{-1}$；$T$ 为初始(或环境)温度，K；E 为活化能，$J \cdot mol^{-1}$；A 为指前因子，s^{-1}；Q_{dec} 为反应热，$J \cdot g^{-1}$。

t_c 值越短，对热抵抗能力越差。

24.10　热爆炸临界尺寸(r)

热爆炸临界尺寸定义式为

$$r = \left(\frac{\delta \lambda R T_{env}^2 \exp(E/RT_{env})}{Q_{dec} A E \rho}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{24-10}$$

式中，r 为临界尺寸的一半，cm；T_{env} 为环境温度，K；δ为形状因子(无量纲)：无限大平板，0.88；无限长圆柱，2.00；立方体，2.53；四面柱，2.78；球，3.32；λ为热导率，$J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}$；$\rho$为密度，$g \cdot cm^{-3}$。

R 值越小，对热抵抗能力越差。

24.11　热爆炸临界温度（T_c）

热爆炸临界温度定义式为

$$T_c = \left(\frac{R}{E} \ln \left(\frac{r_1^2 \rho Q_{dec} A E}{T_c^2 \lambda \delta R} \right) \right)^{-1} \tag{24-11}$$

式中，T_c 为热爆炸临界温度，K；r_1 为临界尺寸的一半，cm。

T_c 值越高，对热抵抗能力越好。

24.12　250℃时的瞬时功率密度（I_{pd}）

250℃时的瞬时功率密度定义式为

$$I_{pd} = Q_{dec} A \rho \exp(-E/523R) \tag{24-12}$$

式中，I_{pd} 为 250℃时的瞬时功率密度，$W \cdot mL^{-1}$。

I_{pd}分 5 级，如表 24-2 所示。

表 24-2　不稳定性等级[238(b)]

不稳定性等级	523K 时的瞬时功率密度，I_{pd}/($W \cdot mL^{-1}$)
4	≥1000
3	$100 \leqslant I_{pd} < 1000$
2	$10 \leqslant I_{pd} < 100$
1	$0.01 \leqslant I_{pd} < 10$
0	<0.01

24.13　基于 Berthelot 方程的热爆炸临界温度（T_b）

基于 Berthelot 方程的热爆炸临界温度定义式为

$$T_b = T_{e0} + \frac{1}{b} \tag{24-13}$$

式中，T_b 为基于 Berthelot 方程的热爆炸临界温度，K；T_{e0} 为 $\beta \to 0$ 的 onset 温度，K；b 为 Berthelot 方程 $k = A_0 e^{bT}$ 的系数，K^{-1}。

T_b 越高，对热抵抗能力越好。

24.14　基于 Arrhenius 方程的热爆炸临界温度（$T_{be0 \text{ or } bp0}$）

基于 Arrhenius 方程的热爆炸临界温度定义式为

$$T_{\mathrm{be0\ or\ bp0}} = \frac{E_{\mathrm{oe\ or\ op}} - \sqrt{E_{\mathrm{oe\ or\ op}}^2 - 4E_{\mathrm{oe\ or\ op}}RT_{\mathrm{e0\ or\ p0}}}}{2R} \tag{24-14}$$

式中，$T_{\mathrm{be0\ or\ bp0}}$ 为基于 Arrhenius 方程的热爆炸临界温度，K；$E_{\mathrm{oe\ or\ op}}$ 为由 $\lg\beta$ 对 $1/T_{ei}$ 或 $1/T_{pi}$ 关系所得的活化能，J · mol^{-1}；$T_{\mathrm{oe\ or\ op}}$ 为 $\beta\to 0$ 的 T_e 或 T_p 值，K。

$T_{\mathrm{oe\ or\ op}}$ 值越高，对热抵抗能力越好。

24.15 基于 Harcourt-Esson 方程的热爆炸临界温度（$T_{\mathrm{be0\ or\ bp0}}$）

基于 Harcourt-Esson 方程的热爆炸临界温度定义式为

$$T_{\mathrm{be0\ or\ bp0}} = \left(\frac{a_{\mathrm{e0\ or\ p0}}}{a_{\mathrm{e0\ or\ p0}} - 1}\right) T_{\mathrm{e0\ or\ p0}} \tag{24-15}$$

式中，$T_{\mathrm{be0\ or\ bp0}}$ 为基于 Harcourt-Esson 方程的热爆炸临界温度，K；$a_{\mathrm{e0\ or\ p0}}$ 为方程 $k = A_0 T^a$ 的系数。

$a_{\mathrm{e0\ or\ p0}}$ 值越高，对热抵抗能力越好。

24.16 热分解反应的活化自由能（$\Delta G^{\neq}$）

热分解反应的活化自由能定义式为

$$\Delta G^{\neq} = E - RT\ln\left(\frac{A\,h}{k_B\,T}\right) \tag{24-16}$$

式中，$\Delta G^{\neq}$ 为活化自由能，J · mol^{-1}；h 为 Planck 常量，6.626×10^{-34} J · s；k_B 为 Boltzmann 常量，1.3807×10^{-23} J · K^{-1}。

$\Delta G^{\neq}$ 正值越大，对热抵抗能力越好。

24.17 热分解反应的活化焓（$\Delta H^{\neq}$）

热分解反应的活化焓定义式为

$$\Delta H^{\neq} = E - RT_{p0} \tag{24-17}$$

式中，$\Delta H^{\neq}$ 为活化焓，J · mol^{-1}。

$\Delta H^{\neq}$ 正值越大，对热抵抗能力越好。

24.18 热分解反应的活化熵（$\Delta S^{\neq}$）

热分解反应的活化熵定义式为

$$\Delta S^{\neq} = \frac{\Delta H^{\neq} - \Delta G^{\neq}}{T_{p0}} \tag{24-18}$$

式中，$\Delta S^{\neq}$为活化熵，J · mol^{-1} · K^{-1}。

$\Delta S^{\neq}$负值越大，对热抵抗能力越好。

24.19　安全储存寿命(t)

安全储存寿命定义式为

$$t = 10^{a_1 + b_1 T} \tag{24-19}$$

式中，t为安全储存寿命，a；a_1 和 b_1 为关联参数。

t值越长，对热抵抗能力越好。

24.20　热分解反应速率常数(k)

热分解反应速率常数定义式为

$$k = A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_{\mathrm{p}0}}} \tag{24-20}$$

式中，k为反应速率常数，s^{-1}。

k值越小，对热抵抗能力越好。

24.21　延滞期为 5s 或 1000s 的爆发点(T_{E})

延滞期为 5s 或 1000s 的爆发点定义式为

$$T_{\mathrm{E}} = \frac{E}{R}(\ln t_{5\mathrm{s或}1000\mathrm{s}} + \ln A)^{-1} \tag{24-21}$$

式中，T_{E} = t=5s 或 t=1000s 的爆炸温度，K。

T_{E} 值越高，对热抵抗能力越好。

24.22　热点起爆临界温度($T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}}$)

热点起爆临界温度定义式为

$$\left(\frac{4}{3}\pi a^3\right)\rho Q\{1 - \exp[-(t - t_0)A\mathrm{e}^{-E/RT_{\mathrm{cr}}}]\} = \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho c_{\mathrm{p}} \left[\frac{a\theta_0}{r}\mathrm{erfc}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{Bt}}\right)\right]\mathrm{d}r$$

$$= \int_a^{\infty} 4\pi r^2 \rho c_{\mathrm{p}} \left[\frac{a(T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}} - T_{\mathrm{room}})}{r}\mathrm{erfc}\left(\frac{r-a}{2\sqrt{\frac{\lambda}{\rho c_{\mathrm{p}}}t}}\right)\right]\mathrm{d}r \tag{24-22}$$

式中，$T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}}$为热点起爆临界温度。

$T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}}$值越高，对热抵抗能力越好。

24.23 撞击感度(特性落高, H_{50})

撞击感度定义式为

$$c_1 \lg(H_{50}) + \lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}} - c_2 + \frac{c_5 E}{T_1 + c_3 H_{50}^{c_4}} = 0 \tag{24-23}$$

式中, H_{50} 为爆炸概率为 50% 的特性落高, cm; c_1, c_2, c_3, c_4 为关联参数, c_5 = 常数, t=0.02612。

H_{50} 值越高,对热抵抗能力越好。

24.24 热感度概率密度函数[$S(T)$]曲线的峰顶温度(T_p)

热感度概率密度函数[$S(T)$]曲线的峰顶温度定义式为

$$S(x) = \frac{W(E-2Rx)}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_0 Rx^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2} - \delta_r\right)^2 \Big/ 2\sigma_0^2 - \frac{E}{Rx}\right] \tag{24-24}$$

T_p 值越高,对热抵抗能力越好。

24.25 热安全度(S_d)

热安全度定义式为

$$S_d = \int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty} \frac{W(E-2Rx)}{2\pi\sigma_0\sigma_x Rx^4}\exp\left[-\left(W\frac{\exp\left(-\frac{E}{Rx}\right)}{x^2} - \mu_0\right)^2 \Big/ 2\sigma_0^2 - \frac{E}{Rx} - \frac{(Y-x+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right] \mathrm{d}x\mathrm{d}y \tag{24-25}$$

S_d 值越高,对热抵抗能力越好。

24.26 热爆炸概率(P_{TE})

热爆炸概率定义式为

$$P_{TE} = 1 - S_d \tag{24-26}$$

P_{TE}值越小,对热抵抗能力越好。

24.27　爆轰区热作用下达到材料初温的渗透深度(x)

体系中温度 $T(x,t)$与温度渗透深度 x 的关系式为

$$T = T_0 + (T_{ig} - T_0)\,\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\left(\dfrac{\lambda}{\rho C_p}t\right)^{1/2}}\right) \tag{24-27}$$

达到初温的 x 值越小,对热抵抗能力越差。

习　题

24-1　名词解释:(1)热分解;(2)安定性;(3)热爆炸;(4)相容性;(5)组分相容性;(6)物理相容性;(7)化学相容性;(8)接触相容性;(9)有效使用期;(10)使用寿命;(11)安全寿命;(12)储存寿命;(13)分解热;(14)晶析;(15)汗析;(16)爆发点。

24-2　试由 $t_c = \dfrac{C_p R T_i^2 e^{E/RT}}{EAQ_d}$,$t_c = f(C_p, T_i, E, A, Q_d)$,导出$\dfrac{\partial t_c}{\partial C_p}$、$\dfrac{\partial t_c}{\partial T_i}$、$\dfrac{\partial t_c}{\partial E_i}$、$\dfrac{\partial t_c}{\partial A_i}$和$\dfrac{\partial t_c}{\partial Q_d}$的表达式,若 $t_c = 4.90\mathrm{s}$,$C_p = 1.16\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$,$T_i = 468.92\mathrm{K}$,$R = 8.314\mathrm{J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}}$,$E = 127\ 520\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$,$A = 10^{11.05}\mathrm{s^{-1}}$,$Q_d = 3188\mathrm{J\cdot g^{-1}}$,$\sigma_{C_p} = 0.0142\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}}$,$\sigma_{T_i} = 3\mathrm{K}$,$\sigma_E = 3000\mathrm{J\cdot mol^{-1}}$,$\sigma_A = 0.03\times10^{11.05}\mathrm{s^{-1}}$,$\sigma_{Q_d} = 30\mathrm{J\cdot g^{-1}}$,试问 t_c 的标准偏差 σ_{t_c} 和相对标准偏差 $E_{\sigma_{t_c}}$ 是多少? 若 $T_i = \mathrm{constant}$,t_c 的 σ_{t_c} 和 $E_{\sigma_{t_c}}$ 值又是多少。

24-3　试由 $r = \left(\dfrac{\delta\lambda R T_{env}^2 e^{E/RT_{env}}}{Q_d A E\rho}\right)^{\frac{1}{2}}$,$r = f(\lambda, T_{env}, E, A, Q_d, \rho)$,导出$\dfrac{\partial r}{\partial\lambda}$、$\dfrac{\partial r}{\partial T}$、$\dfrac{\partial r}{\partial E}$、$\dfrac{\partial r}{\partial Q_d}$、$\dfrac{\partial r}{\partial A}$和$\dfrac{\partial r}{\partial\rho}$的表达式。

24-4　试由 $T_c = \left[\dfrac{R}{E}\ln\left(\dfrac{r_1^2\rho Q_d A E}{T_c^2\lambda\delta R}\right)\right]^{-1}$,$T_c = f(\rho, Q_d, A, E, r_1, \lambda)$,导出$\dfrac{\partial T_c}{\partial\rho}$、$\dfrac{\partial T_c}{\partial Q_d}$、$\dfrac{\partial T_c}{\partial A}$、$\dfrac{\partial T_c}{\partial E}$、$\dfrac{\partial T_c}{\partial r_1}$和$\dfrac{\partial T_c}{\partial\lambda}$的表达式。

24-5　试由 $T_a = \dfrac{Q_d}{C_p}$,$T_a = f(Q_d, C_p)$,导出$\dfrac{\partial T_a}{\partial Q_d}$和$\dfrac{\partial T_a}{\partial C_p}$的表达式。

24-6　试由 $E_p = \lg(Q_d) - 0.38\lg(T_{onset} - 298\mathrm{K}) - 2.29$,$E_p = f(Q_d, T)$,导出$\dfrac{\partial E_p}{\partial Q_d}$和$\dfrac{\partial E_p}{\partial T_{onset}}$的表达式。

24-7　试由 $S_s = \lg(Q_d) - 0.72\lg(T_{onset} - 298\mathrm{K}) - 1.60$,$S_s = f(Q_d, T_{onset})$,导出$\dfrac{\partial S_p}{\partial Q_d}$和$\dfrac{\partial S_p}{\partial T_{onset}}$的表达式。

24-8　试由 $I_{pd} = Q_d A\rho\exp(-E/523R)$,$I_{pd} = f(Q_d, A, \rho, E)$,导出$\dfrac{\partial I_{pd}}{\partial Q_d}$、$\dfrac{\partial I_{pd}}{\partial A}$、$\dfrac{\partial I_{pd}}{\partial\rho}$和$\dfrac{\partial I_{pd}}{\partial E}$

的表达式。

24-9 试由 $T_{(o,e,or\,p)i}=T_{(o0,e0,or\,p0)i}+a_1\beta+a_2\beta^2+\cdots+a_{L-2}\beta^{L-2}$，$i=1,2,\cdots,L$，$T_{(o,e,or\,p)i}=f(\beta)$，导出 $\frac{\partial T_{(o,e,or\,p)i}}{\partial\beta}$ 的表达式。

24-10 试由 $T_b=T_{e0}+\frac{1}{b}$，$T_b=f(T_{e0},b)$，导出 $\frac{\partial T_b}{\partial T_{e0}}$ 和 $\frac{\partial T_b}{\partial b}$ 的表达式。

24-11 试由 $T_{be0\,or\,bp0}=\frac{E_{oe\,or\,op}-\sqrt{E_{oe\,or\,op}^2-4E_{oe\,or\,op}RT_{e0\,or\,p0}}}{2R}$，$T_{be0\,or\,bp0}=f(E_{oe\,or\,op},T_{e0\,or\,p0})$，导出 $\frac{\partial T_{be0\,or\,bp0}}{\partial E_{oe\,or\,op}}$ 和 $\frac{\partial T_{be0\,or\,bp0}}{\partial T_{e0\,or\,p0}}$ 的表达式。

24-12 试由 $T_{be0\,or\,bp0}=\left(\frac{a_{e0\,or\,p0}}{a_{e0\,or\,p0}-1}\right)T_{e0\,or\,p0}$，$T_{be0\,or\,bp0}=f(a_{e0\,or\,p0},T_{e0\,or\,p0})$，导出 $\frac{\partial T_{be0\,or\,bp0}}{\partial a_{e0\,or\,p0}}$ 和 $\frac{\partial T_{be0\,or\,bp0}}{\partial T_{e0\,or\,p0}}$ 的表达式。

24-13 试由 $\Delta G^{\neq}=E-RT\ln\left(\frac{Ah}{k_B T}\right)$，$\Delta G^{\neq}=f(E,T,A)$，导出 $\frac{\partial\Delta G^{\neq}}{\partial E}$、$\frac{\partial\Delta G^{\neq}}{\partial T}$ 和 $\frac{\partial\Delta G^{\neq}}{\partial A}$ 的表达式。

24-14 试由 $\Delta H^{\neq}=E-RT$，$\Delta H^{\neq}=f(E,T)$，导出 $\frac{\partial\Delta H^{\neq}}{\partial E}$ 和 $\frac{\partial\Delta H^{\neq}}{\partial T}$ 的表达式。

24-15 试由 $\Delta S^{\neq}=\frac{\Delta H^{\neq}-\Delta G^{\neq}}{T}$，$\Delta S^{\neq}=f(\Delta H^{\neq},\Delta G^{\neq},T)$，导出 $\frac{\partial\Delta S^{\neq}}{\partial\Delta H^{\neq}}$、$\frac{\partial\Delta S^{\neq}}{\partial\Delta G^{\neq}}$ 和 $\frac{\partial\Delta S^{\neq}}{\partial T}$ 的表达式。

24-16 试由 $t=10^{a_1+b_1T}$，$t=f(a_1,b_1,T)$，导出 $\frac{\partial t}{\partial a_1}$、$\frac{\partial t}{\partial b_1}$ 和 $\frac{\partial t}{\partial T}$ 的表达式。

24-17 试由 $k=Ae^{-\frac{E}{RT}}$，$k=f(A,E,T)$，导出 $\frac{\partial k}{\partial A}$、$\frac{\partial k}{\partial E}$ 和 $\frac{\partial k}{\partial T}$ 的表达式。

24-18 试由 $T_{00,e0,or\,p0}=T_{0,e,or\,p}-a_1\beta-a_2\beta^2-a_3\beta^3-a_4\beta^4$，$T_{00,e0,or\,p0}=f(T_{0,e,or\,p},\beta)$，导出 $\frac{\partial T_{00,e0,or\,p0}}{\partial T_{0,e,or\,p}}$ 和 $\frac{\partial T_{00,e0,or\,p0}}{\partial\beta}$ 的表达式。

24-19 试由 $t_{5s\,or\,1000s}=e^{-\ln A+\frac{E}{RT_E}}$，$t_{5s\,or\,1000s}=f(A,E,T_E)$，导出 $\frac{\partial t_{5s\,or\,1000s}}{\partial A}$、$\frac{\partial t_{5s\,or\,1000s}}{\partial E}$ 和 $\frac{\partial t_{5s\,or\,1000s}}{\partial T_E}$ 的表达式。

24-20 试由 $T_E=\frac{E}{R}(\ln t_{5s\,or\,1000s}+\ln A)^{-1}$，$T_E=f(E,t_{5s\,or\,1000s},A)$，导出 $\frac{\partial T_E}{\partial E}$、$\frac{\partial T_E}{\partial t_{5s\,or\,1000s}}$ 和 $\frac{\partial T_E}{\partial A}$ 的表达式。

24-21 试由 $c_1\lg(H_{50})+\lg\sqrt{\frac{\lambda}{A\rho Q_d}}-c_2+\frac{c_5E}{T_1+c_3H_{50}^{c_4}}=0$，$H_{50}=f(\lambda,\rho,Q_d,E,A)$，导出 $\frac{\partial H_{50}}{\partial\lambda}$、$\frac{\partial H_{50}}{\partial\rho}$、$\frac{\partial H_{50}}{\partial Q_d}$、$\frac{\partial H_{50}}{\partial E}$ 和 $\frac{\partial H_{50}}{\partial A}$ 的表达式。

24-22 设 $E=132\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=2\times10^9\text{s}^{-1}$，$Q_d=2.40\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$，$\lambda=0.000\,40\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$\rho=1.280\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，$\delta=2.0$（圆柱），$C_p=1.80\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$R=8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，$T_i=$

330K，$T_{env}=300$K，$T_{onset}=500$K，$r_1=30$cm，求 t_c、r、T_c、T_a、E_p、S_s 和 I_{pd} 值。若：$\Delta E=2.8$kJ·mol^{-1}，$\Delta A=0.060\times10^9$s^{-1}，$\Delta Q_d=0.029$kJ·g^{-1}，$\Delta\lambda=0.0133$mW·cm^{-1}·K^{-1}，$\Delta\rho=0.0013$g·cm^{-3}，$\Delta C_p=0.036$J·g^{-1}·K^{-1}，$\Delta T_{onset}=3.0$K，试求相对偏差：$\frac{\Delta t_c}{t_c}$、$\frac{\Delta r}{r}$、$\frac{\Delta T_c}{T_c}$、$\frac{\Delta T_a}{T_a}$、$\frac{\Delta E_p}{E_p}$、$\frac{\Delta S_s}{S_s}$ 和 $\frac{\Delta I_{pd}}{I_{pd}}$ 的值。

24-23　对 1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物

若 $t_c=4.90$s，$C_p=1.16$J·g^{-1}·K^{-1}，$T_i=468.92$K，$R=8.314$J·mol^{-1}·K^{-1}，$E=127520$J·mol^{-1}，$A=10^{11.05}$s^{-1}，$Q_d=3188$J·g^{-1}，$r=r_1=50$cm，$\lambda=32.44\times10^{-4}$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，$T_{env}=323$K，$\rho=1.62$g·cm^{-3}，$T_c=342.20$K，$T_a=2870$K，$T_{onset}=500.05$K，$E_p=1.58$，$S_s=1.48$，$I_{pd}=106.3$W·cm^{-3}，$T_{ei}=468.92+5.8101\beta-0.2452\beta^2+0.003\,85\beta^3$，$T_{e0}=468.92$K，$\beta=10$K·min^{-1}，$b=0.059\,92$，$T_b=485.61$K，$E_{oe}=126\,840$J·mol^{-1}，$a_{e0}=32.320$，$T_{p0}=473.25$K，$\Delta G^{\neq}=145\,130$J·mol^{-1}，$\Delta H^{\neq}=123\,580$J·mol^{-1}，$\Delta S^{\neq}=-45.53$J·K^{-1}·mol^{-1}。

对双基推进剂

若 $t=18\,030$d，$a_1=32.2531$，$b_1=-6.0664$，$T=313.15$K，$k_{T_{p0}}=10^{-3.03}$s$^{-1}=9.33\times10^{-4}$s^{-1}，$H_{50}=24.49$cm，$T_1=300$K，$C_1=0.282\,312$，$C_2=0.347\,174$，$C_3=33.8765$，$C_4=0.564\,623$，$C_5=0.026\,12$，$\sigma_{C_p}=0.0142$J·g^{-1}·K^{-1}，$\sigma_T=3$K，$\sigma_E=\sigma_{E_{oe}}=3000$J·mol^{-1}，$\sigma_A=0.030\times10^{11.05}$s^{-1}，$\sigma_{Q_A}=30$J·g^{-1}，$\sigma_\lambda=0.0002$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，$\sigma_\rho=0.0013$g·cm^{-3}，$\sigma_{T_{onset}}=\sigma_{T_{env}}=3$K，$\sigma_\beta=0.1$K·min^{-1}，$\sigma_{T_{e0}}=3$K，$\sigma_b=0.0025$K^{-1}，$\sigma_{a_{e0}}=0.50$，$\sigma_{\Delta H^{\neq}}=30$J·mol^{-1}，$\sigma_{\Delta G^{\neq}}=30$J·mol^{-1}，$\sigma_{a_1}=10^{-9}$，$\sigma_{b_1}=10^{-9}$，$\sigma_{T_{p0}}=3$K。

对 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮

若 $t_{1000s}=1000$s，$T_E=t_{1000}=526.45$K，$E_E=129\,160$J·mol^{-1}，$A_E=10^{10.65}$s^{-1}，$\sigma_{E_E}=3000$J·mol^{-1}，$\sigma_{A_E}=0.030\times10^{10.65}$s^{-1}，$\sigma_{1000s}=0.006$s。

对二(2,2,2-三硝基乙醇)缩甲醛

若 $t_{5s}=5$s，$T_E=t_{5s}=508.96$K，$E_E=102\,490$J·mol^{-1}，$A_E=10^{9.82}$s^{-1}，$\sigma_{E_E,5s}=3000$J·mol^{-1}，$\sigma_{A_E,5s}=0.030\times10^{9.82}$s^{-1}，$\sigma_{a_1}=0.005$，$\sigma_{b_1}=0.005$。

则：

(1) $\sigma_{t_c}=3.73$s，$\sigma_{t_c}/t_c=76.1\%$（当 T_i 为常数时，$\sigma_{t_c}=3.60$s，$\sigma_{t_c}/t_c=73.5\%$）；

(2) $\sigma_r=29.44$cm，$\sigma_r/r=58.9\%$（当 T_{env} 为常数时，$\sigma_r=27.48$cm，$\sigma_r/r=55.0\%$）；

(3) $\sigma_{T_c}=17.18$K，$\sigma_{T_c}/T_c=5.02\%$；

(4) $\sigma_{T_a}=44.31$ K，$\sigma_{T_a}/T_a=1.54\%$；

(5) $\sigma_{E_p}=0.00476$，$\sigma_{E_p}/E_p=0.30\%$；

(6) $\sigma_{S_s}=0.00616$，$\sigma_{S_s}/S_s=0.42\%$；

(7) $\sigma_{I_{pd}}=3.706$，$\sigma_{I_{pd}}/I_{pd}=3.48\%$；

(8) $\sigma_{T_e}=0.01$K，$\sigma_{T_e}/T_e=0.002\%$；

(9) $\sigma_{T_b}=3.08$ K，$\sigma_{T_b}/T_b=0.63\%$；

(10) $\sigma_{T_{be0}}=180.92$K，$\sigma_{T_{be0}}/T_{be0}=38.6\%$；

(11) $\sigma_{T_{be0}}=3.11K$，$\sigma_{T_{be0}}/T_{be0}=0.66\%$；

(12) $\sigma_{\Delta G^{\neq}}=3004.4J\cdot mol^{-1}$，$\sigma_{\Delta G^{\neq}}/\Delta G^{\neq}=20.7\%$；

(13) $\sigma_{\Delta H^{\neq}}=3000.1J\cdot mol^{-1}$，$\sigma_{\Delta H^{\neq}}/\Delta H^{\neq}=24.3\%$；

(14) $\sigma_{\Delta S^{\neq}}=0.302J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$，$\sigma_{\Delta S^{\neq}}/\Delta S^{\neq}=0.66\%$；

(15) $\sigma_t=7555.5s$，$\sigma_t/t=42.0\%$（a 和 b 为常数时，$\sigma_t=0.182d$，$\sigma_t/t=0.001\%$）；

(16) $\sigma_k=0.000\ 737s^{-1}$，$\sigma_k/k=79\%$（$E$ 和 A 为常数时，$\partial k/\partial E=0$，$\partial k/\partial A=0$，$\sigma_k=0.000192\ d$，$\sigma_k/k=20.6\%$）；

(17) $\sigma_{T_{e0}}=52.63K$，$\sigma_{T_{e0}}/T_{e0}=11.2\%$；

(18) $\sigma_{5s}=0.73s$，$\sigma_{5s}/5=14.6\%$；$\sigma_{1000s}=170.83s$，$\sigma_{1000s}/1000=17.1\%$；

(19) $\sigma_{T_{E,5s}}=14.89K$，$\sigma_{T_{E,5s}}/T_{E,5s}=2.93\%$；$\sigma_{T_{E,1000s}}=12.31K$，$\sigma_{T_{E,1000s}}/T_{E,1000s}=2.34\%$；

(20) $\sigma_{H_{50}}=2.74cm$，$\sigma_{H_{50}}/H_{50}=11.2\%$.

试算上述计算结果是否准确。

24-24　根据2,4,8,10-四硝基-2,4,8,10-四氮杂螺[5,5]十一烷-3,9-二酮(TTUD)的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$，密度 $\rho=1.91g\cdot cm^{-3}$，热点半径 $a=10^{-3}cm$，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}\ s$，$t_0=0s$，环境温度 $T_{room}=293.15K$；热化学参量：分解热 $Q_d=2778J\cdot g^{-1}$，比热容 $C_p(J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1})=1.280$ 和非等温DSC测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
0.5194	453.45	472.95	491.90	$f(\alpha)=\alpha^{0.122}(1-\alpha)^{0.528}$
1.059	461.45	481.25	501.05	
2.156	469.50	488.40	507.90	
5.192	478.25	497.15	516.90	
10.42	482.50	501.55	521.50	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) $\beta=10\ K\cdot min^{-1}$ 时的 T_e 值（$T_{e,10\ K\cdot min^{-1}}$）；

(3) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(4) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(5) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(6) 293.15 K时的绝热分解温升（T_a）；

(7) 热温熵（ΔS）；

(8) $T_{e0}=466.46\ K$ 到 $T_b=474.00\ K$ 的绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(9) 热点起爆临界温度（$T_{cr,hot\text{-}spot}$）；

(10) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(11) 特征尺寸 $r=1m$ 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=350.15K$（标准偏差 $\sigma_T=10K$）的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$ 与温度(T)的关系曲线峰值温度（$T_{S(T)max}$）、

受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

（12）爆炸能力（E_p）；

（13）相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

（14）250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-25　根据 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.0^{3,7}]十二烷二酮-5,11（HHTDD）的参量：热导率 $\lambda=20.92\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=2.07$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=3163$J·g^{-1}，比热容 C_p（J·g^{-1}·K^{-1}）＝1.255 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
0.52	440.15	464.15	468.15	$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$
1.04	449.15	472.15	477.15	
2.14	458.15	480.15	485.15	
5.60	466.15	490.15	494.15	
10.4	473.15	496.15	501.15	
20.8	484.15	507.15	511.15	

试计算：

（1）$\beta\to0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

（2）$\beta=10$K·min^{-1}时的 T_e 值（$T_{e,10\ K\cdot min^{-1}}$）；

（3）动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

（4）热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

（5）$T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

（6）293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

（7）热温熵（ΔS）；

（8）$T_{e0}=466.46$ K 到 $T_b=474.00$K 的绝热至爆时间（t_{TIad}）；

（9）热点起爆临界温度（$T_{cr,\ hot\text{-}spot}$）；

（10）撞击感度的特性落高，H_{50}；

（11）特征尺寸 $r=1$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=350.15$K（标准偏差 $\sigma_T=10$K）的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度（T）的关系曲线峰值温度（$T_{S(T)max}$）、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

（12）爆炸能力（E_p）；

（13）相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

（14）250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-26　根据 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪（NNHT）的参量：热导率 $\lambda=29\times10^{-4}$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.88$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=$

10^{-4} s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=2210$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-2.1944+1.811\ 258\times10^{-2}T-2.314\ 241\times10^{-5}T^2$（285K＜$T$＜355K）和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
2	456.93	461.18	$f(\alpha)=2(1-\alpha)^{1.5}$
5	462.92	468.15	
10	469.22	479.09	
15	475.11	484.40	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_e、T_p 值（T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温商（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{cr,\text{hot-spot}}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 半径 $r=1$m 的球被 $T=400$K（标准偏差 $\sigma_T=10$K）的气体环境包围受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

(11) 爆炸能力（E_p）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-27　根据某推进剂 R0601 的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}$J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.655$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=1540$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-3.90+3.10\times10^{-2}T-4.40\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据

β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
5	415.5	449.7	471.4	$f(\alpha)=(1-\alpha)^2$
10	426.2	456.0	476.9	
15	430.1	458.0	480.5	
20	431.5	460.8	483.6	
25	432.9	463.3	485.6	
30	434.1	465.8	488.6	

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T = T_{p0}$ 时相应于 $E = E_K$，$A = A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{cr,\ hot\text{-}spot}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r = 1$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T = 350.15$K（标准偏差 $\sigma_T = 10$K）的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$ 与温度（T）的关系曲线峰值温度（$T_{S(T)\max}$）、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

(11) 爆炸能力（E_p）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-28　根据某推进剂 R0602 的参量：热导率 $\lambda = 30 \times 10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho = 1.660$g·cm^{-3}，热点半径 $a = 10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t - t_0 = 10^{-4}$s，$t_0 = 0$s，环境温度 $T_{room} = 293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d = 1480$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1}) $= -3.33 + 2.73 \times 10^{-2}T - 3.81 \times 10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
5	417.1	450.8	471.5	$f(\alpha) = (1-\alpha)^2$
10	422.1	451.6	476.1	
15	424.1	456.2	481.4	
20	428.4	458.5	482.5	
25	428.9	461.7	485.3	
30	433.2	463.2	487.1	

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T = T_{p0}$ 时相应于 $E = E_K$，$A = A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=1\mathrm{m}$ 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=350.15\mathrm{K}$(标准偏差 $\sigma_T=10\mathrm{K}$)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_{d})和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力（E_{p}）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_{s}）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-29　根据某推进剂 R0801 的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}\mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，密度 $\rho=1.642\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，热点半径 $a=10^{-3}\mathrm{cm}$，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}\mathrm{s}$，$t_0=0\mathrm{s}$，环境温度 $T_{\mathrm{room}}=293.15\mathrm{K}$；热化学参量：分解热 $Q_{\mathrm{d}}=1710\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，比热容 $C_{\mathrm{p}}(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=-0.755+1.10\times10^{-2}T-1.28\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0/K	T_{e}/K	T_{p}/K	$f(\alpha)$
5	423.4	442.6	468.4	$f(\alpha)=1-\alpha$
10	427.5	450.4	475.2	
15	430.1	454.0	479.7	
20	432.9	458.1	483.9	
25	436.3	460.0	486.9	
30	439.8	461.7	489.2	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_{e}、T_{p} 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_{K} 和 A_{K}；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_{b}）；

(4) $T=T_{\mathrm{p0}}$ 时相应于 $E=E_{\mathrm{K}}$，$A=A_{\mathrm{K}}$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_{a}）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{\mathrm{cr,hot\text{-}spot}}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5\mathrm{m}$ 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15\mathrm{K}$(标准偏差 $\sigma_T=10\mathrm{K}$)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_{d})和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力（E_{p}）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_{s}）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度 (I_{pd})。

24-30　根据某推进剂 R0802 的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}$ J・cm^{-1}・s^{-1}・K^{-1}，密度 $\rho=1.650$g・cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=1580$J・g^{-1}，比热容 C_p(J・g^{-1}・K^{-1})$=-2.28+2.01\times10^{-2}T-2.64\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K・min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
5	420.9	445.9	468.2	$f(\alpha)=4(1-\alpha)^{3/4}$
10	427.5	454.0	476.4	
15	434.1	458.2	482.0	
20	437.5	462.3	486.2	
25	438.1	465.5	489.1	
30	439.8	468.6	492.1	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值 (T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度 (T_b)；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升 (T_a)；

(6) 热温熵 (ΔS)；

(7) 绝热至爆时间 (t_{TIad})；

(8) 热点起爆临界温度 ($T_{cr,\ hot\text{-}spot}$)；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15$K(标准偏差 $\sigma_T=10$K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力(E_p)；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s)；

(13) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-31　根据某推进剂 R0803 的参量：热导率 $\lambda=30\times10^{-4}$ J・cm^{-1}・s^{-1}・K^{-1}，密度 $\rho=1.660$g・cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=1450$J・g^{-1}，比热容 C_p(J・g^{-1}・K^{-1})$=-1.21+1.34\times10^{-2}T-1.62\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
5	424.0	446.0	468.3	$f(\alpha)=4(1-\alpha)^{3/4}$
10	427.1	451.6	475.1	
15	430.7	455.6	480.2	
20	434.6	460.6	484.4	
25	436.7	464.3	488.2	
30	444.8	465.4	491.0	

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{cr,\text{hot-spot}}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15$K（标准偏差 $\sigma_T=10$K）的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度（T）的关系曲线峰值温度（$T_{S(T)\max}$）、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

(11) 爆炸能力（E_p）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-32　根据某推进剂 R0804 的参量：热导率 $\lambda=30\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.660$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=1520$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.40+0.832\times10^{-2}T-0.834\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K \cdot min^{-1})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
5	423.6	445.0	467.2	$f(\alpha)=4(1-\alpha)^{3/4}$
10	429.0	451.8	474.8	
15	435.6	456.5	480.2	
20	436.4	461.6	484.3	
25	434.7	462.7	487.5	
30	438.7	464.9	489.9	

试计算：

(1) $\beta\to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{cr,\text{hot-spot}}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15$K(标准偏差 $\sigma_T=10$K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度（$T_{S(T)\max}$）、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度（T_{acr}）、热安全度（S_d）和热爆炸概率（P_{TE}）；

(11) 爆炸能力（E_p）；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性（S_s）；

(13) 250℃时的瞬间功率密度（I_{pd}）。

24-33　根据某推进剂 N0801 的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.632$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=2150$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.036+0.622\times10^{-2}T-0.531\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
5	419.5	442.8	459.8	$f(\alpha)=1.5(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/3}$
10	424.1	450.0	467.7	
15	431.2	453.7	471.6	
20	434.0	457.1	475.3	
25	436.7	459.9	478.2	
30	439.6	463.5	481.0	

试计算：

(1) $\beta\to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间 (t_{TIad});

(8) 热点起爆临界温度 ($T_{\mathrm{cr,\,hot\text{-}spot}}$);

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5\mathrm{m}$ 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15\mathrm{K}$(标准偏差 $\sigma_T=10\mathrm{K}$)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度 (T_{acr})、热安全度(S_{d}) 和热爆炸概率 (P_{TE})；

(11) 爆炸能力 (E_{p})；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_{s})；

(13) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-34　根据某推进剂 N0802 的参量：热导率 $\lambda=20\times10^{-4}\,\mathrm{J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}}$，密度 $\rho=1.641\mathrm{g\cdot cm^{-3}}$，热点半径 $a=10^{-3}\mathrm{cm}$，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}\mathrm{s}$，$t_0=0\mathrm{s}$，环境温度 $T_{\mathrm{room}}=293.15\mathrm{K}$；热化学参量：分解热 $Q_{\mathrm{d}}=2130\mathrm{J\cdot g^{-1}}$，比热容 $C_p(\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}})=-0.240+0.737\times10^{-2}T-0.689\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K\cdot min^{-1}})$	T_0/K	T_{e}/K	T_{p}/K	$f(\alpha)$
5	422.2	439.7	457.2	$f(\alpha)=1-\alpha$
10	428.1	446.1	464.6	
15	431.1	449.5	468.6	
20	433.7	453.9	472.5	
25	436.1	456.1	476.4	
30	442.9	461.0	480.3	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_{e}、T_{p} 值 (T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_{K} 和 A_{K}；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度 (T_{b})；

(4) $T=T_{\mathrm{p0}}$ 时相应于 $E=E_{\mathrm{K}}$，$A=A_{\mathrm{K}}$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升 (T_{a})；

(6) 热温熵 (ΔS)；

(7) 绝热至爆时间(t_{TIad})；

(8) 热点起爆临界温度($T_{\mathrm{cr,\,hot\text{-}spot}}$)；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5\mathrm{m}$ 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15\mathrm{K}$(标准偏差 $\sigma_T=10\mathrm{K}$)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_{d})和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力(E_{p})；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_{s})；

(13) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-35　根据某推进剂 N0803 的参量：热导率 $\lambda=30\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.650$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=2140$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.928+1.16\times10^{-2}T-1.33\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

β/(K·min^{-1})	T_0/K	T_e/K	T_p/K	$f(\alpha)$
5	418.1	436.9	455.7	$f(\alpha)=1-\alpha$
10	422.8	444.4	463.8	
15	428.0	448.6	467.6	
20	430.0	452.3	471.2	
25	431.6	453.6	473.5	
30	434.2	456.9	478.2	

试计算：

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b)；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升(T_a)；

(6) 热温熵(ΔS)；

(7) 绝热至爆时间(t_{Tlad})；

(8) 热点起爆临界温度($T_{\text{cr, hot-spot}}$)；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15$K(标准偏差 $\sigma_T=10$K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力(E_p)；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s)；

(13) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-36　根据某推进剂 N0804 的参量：热导率 $\lambda=30\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.650$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=2220$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.402+0.836\times10^{-2}T-0.844\times10^{-5}T^2$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
5	419.3	436.4	456.4	$f(\alpha)=1-\alpha$
10	422.6	444.7	463.7	
15	429.0	448.0	467.5	
20	430.1	451.3	470.8	
25	430.5	453.5	474.0	
30	434.6	456.3	477.5	

试计算：

(1) $\beta\rightarrow 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值（T_{00}、T_{e0}、T_{p0}）；

(2) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(3) 热分解过渡到热爆炸的临界温度（T_b）；

(4) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$，$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(5) 293.15K 时的绝热分解温升（T_a）；

(6) 热温熵（ΔS）；

(7) 绝热至爆时间（t_{TIad}）；

(8) 热点起爆临界温度（$T_{cr,hot\text{-}spot}$）；

(9) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(10) 特征尺寸 $r=0.5$m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 $T=330.15$K(标准偏差 $\sigma_T=10$K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE})；

(11) 爆炸能力(E_p)；

(12) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s)；

(13) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-37　根据1,2,3-三唑硝酸盐(TAZN)参量：热导率 $\lambda=12\times10^{-4}$ J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，密度 $\rho=1.57$g·cm^{-3}，热点半径 $a=10^{-3}$cm，反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}$s，$t_0=0$s，环境温度 $T_{room}=293.15$K；热化学参量：分解热 $Q_d=3834.55$J·g^{-1}，比热容 C_p(J·g^{-1}·K^{-1})$=-0.322\,686\,4+5.153\,483\times10^{-3}T$，$C_p(293.15\text{K})=1.2138$J·g^{-1}·K^{-1}和非等温 SC-DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
5	384.18	394.32	429.30	$\frac{4}{3}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{1/4}$
15	394.02	411.74	445.45	
20	395.65	418.97	453.87	
25	398.62	421.95	459.26	

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值 (T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) $\beta = 10\mathrm{K \cdot min^{-1}}$ 时的 T_e 值($T_{e,10\mathrm{K \cdot min^{-1}}}$)；

(3) 动力学参数 E_0、E_K 和 A_K；

(4) 热分解过渡到热爆炸的临界温度 (T_b)；

(5) $T = T_{p0}$ 时相应于 $E = E_K$，$A = A_K$ 的 TAZN 热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(6) 绝热分解温升 (T_a)；

(7) 热温熵 (ΔS)；

(8) 绝热至爆时间(t_{TIad})；

(9) 热点起爆临界温度($T_{\mathrm{cr,\ hot\text{-}spot}}$)；

(10) 撞击感度的特性落高，H_{50}；

(11) 半径 $r = 0.5\mathrm{m}$ 的 TAZN 的平板、无限长圆柱和球被 $T = 280\mathrm{K}$(标准偏差 $\sigma_T = 10\mathrm{K}$)的气体环境包围受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE})；

(12) 爆炸能力(E_p)；

(13) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s)；

(14) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-38　根据1，1′-二甲基-5，5′-偶氮四唑一水合物(1，1′-DMATZ)的参量：热导率 $\lambda = 32.44 \times 10^{-4}\mathrm{J \cdot cm^{-1} \cdot s^{-1} \cdot K^{-1}}$，密度 $\rho = 1.62\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$，热点半径 $a = 10^{-3}\mathrm{cm}$，反应时间间隔 $t - t_0 = 10^{-4}\mathrm{s}$，$t_0 = 0\mathrm{s}$，环境温度 $T_{\mathrm{room}} = 293.15\mathrm{K}$；热化学参量：分解热 $Q_d = 3188\mathrm{J \cdot g^{-1}}$，比热容 $C_p(\mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}) = 1.16$ 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据：

$\beta/(\mathrm{K \cdot min^{-1}})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
1.05	472.45	475.25	479.65	$f(\alpha) = (1-\alpha)^n$
2.12	476.30	479.40	483.90	
5.41	491.15	494.15	498.75	
10.92	505.15	508.05	512.65	
21.98	515.85	519.05	523.40	

试计算：

(1) $\beta \to 0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值 (T_{00}、T_{e0}、T_{p0})；

(2) $\beta = 10\ \mathrm{K \cdot min^{-1}}$ 时的 T_e 值($T_{e,10\ \mathrm{K \cdot min^{-1}}}$)；

(3) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K；

(4) 热分解过渡到热爆炸的临界温度 (T_b)；

(5) $T = T_{p0}$ 时相应于 $E = E_K$，$A = A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$；

(6) 293.15K 时的绝热分解温升 (T_a)；

(7) 热温熵 (ΔS)；

(8) T_{e0}= 466.46K 到 T_b=474.00K 的绝热至爆时间(t_{TIad});

(9) 热点起爆临界温度($T_{cr,\ hot\text{-}spot}$);

(10) 撞击感度的特性落高,H_{50};

(11) 特征尺寸 r=0.5m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 T=350.15K(标准偏差 σ_T=10K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE});

(12) 爆炸能力(E_p);

(13) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s);

(14) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-39 根据 2,2′-二甲基-5,5′-偶氮四唑(2,2′-DMATZ)的参量:热导率 $\lambda=2.56\times10^{-4}\,J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$,密度 $\rho=1.62g\cdot cm^{-3}$,热点半径 $a=10^{-3}cm$,反应时间间隔 $t-t_0=10^{-4}s$,t_0=0s,环境温度 T_{room}=293.15K;热化学参量:分解热 $Q_d=3100J\cdot g^{-1}$,比热容 $C_p(J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1})$=1.08 和非等温 DSC 测得的放热分解反应数据:

$\beta/(K\cdot min^{-1})$	T_0 /K	T_e /K	T_p /K	$f(\alpha)$
1.08	437.30	438.10	443.90	$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$
2.15	442.45	443.45	449.15	
5.29	448.15	449.65	455.65	
10.81	459.45	460.30	466.40	
22.34	468.30	469.75	475.65	

试计算:

(1) $\beta\to0$ 时的 T_0、T_e、T_p 值(T_{00}、T_{e0}、T_{p0});

(2) $\beta=10K\cdot min^{-1}$时的 T_e 值($T_{e,10\,K\cdot min^{-1}}$);

(3) 动力学参数 E_{e0}、E_{p0}、E_K 和 A_K;

(4) 热分解过渡到热爆炸的临界温度(T_b);

(5) $T=T_{p0}$ 时相应于 $E=E_K$,$A=A_K$ 的放热分解反应的活化自由能 $\Delta G^{\neq}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}$ 和活化熵 $\Delta S^{\neq}$;

(6) 293.15K 时的绝热分解温升(T_a);

(7) 热温熵(ΔS);

(8) T_{e0}= 466.46K 到 T_b=474.00K 的绝热至爆时间(t_{TIad});

(9) 热点起爆临界温度($T_{cr,\ hot\text{-}spot}$);

(10) 撞击感度的特性落高,H_{50};

(11) 特征尺寸 r=0.5m 的无限长平板、无限长圆柱和球被 T=350.15 K(标准偏差 σ_T=10K)的气体环境包围的热感度概率密度函数 $S(T)$与温度(T)的关系曲线峰值温度($T_{S(T)\max}$)、受热分解导致爆炸的热爆炸环境临界温度(T_{acr})、热安全度(S_d)和热爆炸概率(P_{TE});

(12) 爆炸能力(E_p);

(13) 相对于间二硝基苯的撞击敏感性(S_s);

(14) 250℃时的瞬间功率密度(I_{pd})。

24-40　根据 24-38 和 24-39 题的计算结果,比较、分析 1,1′-DMATZ 和 2,2′-DMATZ 对热的抵抗能力。

24-41　简述《量热学基础与应用》以热效应准确度量、热动谱定量描述及热参量应用为主线的技术途径。

参考文献

[1] Calvet E, Part H. Recent Progress in Microcalorimetry. Oxford: Pergamon Press, 1963: 3-27

[2] 西北大学热化学研究室. 实验量热学. 西安: 西北大学, 1977

[3] Hemminger W, Hökne G. Calorimetry-Fundamentals and Practice. Weinkeim: Veriag Chlme, 1984

[4] 胡荣祖, 梁燕军. Calvet 微热量热计在含能材料及其相关物中的应用. 火炸药, 1985, (2): 15-24

[5] 胡荣祖, 梁燕军, 楚士晋. 如何检定 Calvet 型微量热量计. 国外分析仪器技术与应用, 1993, (4): 41-46

[6] 胡荣祖, 梁燕军, 张宏智. WJ 2277-95 热导式微热量计检定规程. 北京: 中国兵器工业总公司, 1995

[7] 中国工程物理研究院西南电子工程研究所. RD496 微热量计. 绵阳: 西南电子工程研究所, 1992

[8] 中国工程物理研究院绵阳中物热分析仪器有限公司. CK2000 微热量计. 绵阳: 绵阳中物热分析仪器有限公司, 2009

[9] Sabbah R, An X W, Chickos J S, et al. Reference materials for calorimetry and differential thermal analysis. Thermochimica Acta, 1999, 331(2): 93-204

[10] 胡荣祖, 孟子晖. $M(NTO)_n$ 和 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的热化学和热力学性质. 含能材料, 1995, 3(3): 9-27

[11] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th ed. Florida: CRC Press Inc., 1989-1990: D-122

[12] Xue L, Zhao F Q, Xing X L, et al. Dissolution properties of 3,4-Dinitrofurazanfuroxan in N-Methl-2-pyrrolidone and dimethyl sulfoxide. Chin J Explos Propel, 2009, 32(6): 53-57

[13] Kilday M V. The enthalpy of solution of SRM 1655 (KCl) in H_2O. Journal of Research of the National Bureau of Strandards, 1980, 85(6): 467-481

[14] Li J, Gao S Y, Xia S P, et al. Thermochemistry of hydrated magnesium borates. J Chem Thermodyn, 1997, 29(4): 491-497

[15] 邓郁. 热动力学的研究(Ⅰ)——热动力学的理论和方法. 高等学校化学学报, 1985, 6(7): 621-626

[16] 田安民, 秦自明, 曾宪诚, 等. RD-I 型热导式自动量热计的研制. 高等学校化学学报, 1981, 2(2): 244-250

[17] 曾宪诚, 张元勤. 化学反应热动力学理论与方法. 北京: 化学工业出版社, 2003

[18] Prigogine I, Defay R. Chemical Thermodynamics. London: Longmans, Green and Co Ltd, 1954

[19] Moore J W, Pearson R G. Kinetics and Mechanism. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1981

[20] Van Bokhoven J J G M, Gravelle P C. Quality and limits of a thermokinetic method to study gas-solid interactions. Thermochimica Acta, 1979, 33: 239-248

[21] 邓郁, 徐映宏. 热动力学的研究(Ⅱ)——一级反应的热动力学研究法. 高等学校化学学报, 1985, 6(8): 714-718

[22] 王瑞林, 段治华, 曾宪诚, 等. 热动力学的研究(ⅩⅩⅢ)——一级反应的精选峰高法. 高等学校化学学报, 1992, 13(10): 1295-1298

[23] 曾宪诚, 秦自明. 热动力学的研究 Ⅲ. 正脂肪酸乙酯皂化反应的热动力学. 物理化学学报, 1985, 1(3): 258-264

[24] 吴小平, 秦自明, 邓郁, 等. 热动力学的研究(Ⅴ)——二级反应的热动力学研究法. 高等学校化学学报, 1987, 8(1): 55-59

[25] 王瑞林，段治华，曾宪诚，等．热动力学的研究(XXIV)——等浓度三级反应的热动力学．高等学校化学学报，1992，13(11)：1440-1443

[26] 薛亮，赵凤起，邢晓玲，等．1,3,3-三硝基氮杂环丁烷在乙酸乙酯和 N,N-二甲基甲酰胺中的溶解行为．物理化学学报，2009，25(12)：2413-2416

[27] 胡荣祖，梁燕军，杨正权．308.15K 时氯化钾在水中的溶解热．化学工程，1987，(4)：61，74-75

[28] 谭钦德，宋迪生，刘翊纶．硝酸钇水合物在水内的溶解热测定和标准生成热计算．化学学报，1984，42：1234-1238

[29] 冯师颜，李祥云．氯化钾溶解热的测定．计量技术与仪器制造学会热工专业第一届年会论文汇编．西安：西北大学出版社，1965：145-148

[30] 张泉珍，卫晓琳，宋迪生，等．六水合硝酸镨在水中不同浓度溶解热的测定及标准生成热的计算．西北大学学报，1988，18(1)：80-84

[31] Sanahuja A，Cesari E．Heat of solution of KCl in water at 303.15K．Thermochim Acta，1985，85：163-166

[32] 胡荣祖，梁燕军，张厚生，等．用 Calvert 微热量计测定 1,4-二硝基-1,4-二氮杂环已酮-2,3 的分解热．中国化学会第二届溶液化学、化学热力学、热化学及热分析年会论文摘要汇编．武汉:武汉大学出版社，1984：207-209

[33] Weintranb R，Apelblat A，Tamir A．Enthalpies of solution of rubidium halides in water．J Chem Thermodynam，1982，14(9)：887-892

[34] Washburn E W．International Citical Tables of Numerial Data Physics Chemistry and Technology，1929，5：91

[35] Desnoyers J E，Visser C，Perron G，et al．Reexamination of the heat capacities obtained by flow micro-calorimetry．Recommendation for the use of a chemical standard．J Solu Chem，1976，5(9)：605-616

[36] Holmes H F，Mesmer R E．Thermodynamic properties of aqueous solutions of the alkall metal chlorides to 250℃．J Phys Chem，1983，87(7)：1242-1255

[37] Silester L F，Pitzer K S．Thermodynamics of electrolytes .8．high-temperature properties，including enthalpy and heat capacity，with application to sodium chloride．J Phys Chem，1977，81(19)：1822-1826

[38] Colin E，Clarke W，Glew D N．Evaluation of Debye - Hückel limiting slopes for water between 0 and 150°C．Journal of the Chemical Society，Faraday Transactions，1：Physical Chemistry in Condensed Phases，1980，76：1911-1916

[39] 王祥云，郝爱香，侯永康，等．CO_2，H_2S，H_2 在甲醇中的溶解焓测定．南化科技，1992，13(4)：5-8

[40] Liu X R，He S Y，Song D S，et al．Thermochemical properties of $Ln(Gly)_4Im(ClO_4)_3 \cdot nH_2O$ (Ln = Gd，Tb，Dy，Y)．Thermochim Acta，2002，390(1-2)：55-59

[41] Xing X L，Xue L，Zhao F Q，et al．Thermochemical properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) in dimethyl sulfoxide (DMSO)．Thermochim Acta，2009，491(1-2)：35-38

[42] Hu R Z，Meng Z H，Kang B．Thermochemical and thermodynamic properties of $M(NTO)_n$ and $M(NTO)_n \cdot mH_2O$．Thermochim Acta，1996，275(2)：159-172

[43] Meng Z H，Hu R Z．Standard enthalpy of formation of metal (K，Ba，Li，Ca，Gd，Pb，Cu and Zn) salts of NTO．J Therm Anal，1995，45：79-86

[44] 孟子晖．$M(NTO)_n$ 和 $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ 的热化学和热力学性质．西安：西安近代化学研究所硕士研究生学位论文，1995

[45] 张同来，胡荣祖，李福平．NTO 金属盐的制备及结构表征．含能材料，1993，1(4)：827-847

[46] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 55th ed. Florida：CRC Press Inc，1974-1975：D-81

[47] Kofman T P，Pevzner M S，Zhukova L N，et al. Methylation of 3-nitro-1，2，4-triazol-5-one. Zhunal Organicheskoi Khimii，1980，16(2)：420-425

[48] Finch A，Gardner P J，Head A J，et al. The enthalpies of formation of 1，2，4-triazol-5-one and 3-nitro-1，2，4-triazol-5-one. J Chem Thermodyn，1991，23(12)：1169-1173

[49] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th ed. Florida：CRC Press Inc，1989-1990：D51-93

[50] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York：McGraw Hill Book Company，1978：9-26

[51] Stark J G，Wallace H G. Chemistry Data Book (SI edition). London：John Murray 50 Albernarle Street，1975：68

[52] Kapustinskii A F. Lattice energy of ionic crystals. Quart Rev Chem Soc，1956，10：283-294

[53] Finch A，Gardner P J，Head A J，et al. The standard enthalpies of formation of the ammonium and silver salts of 3-nitro-1，2，4-triazol-5-one，Thermochim Acta，1993，213：17-22

[54] (a) 安绪武，何利林，吴善祥，等．马尿酸及乙酰苯胺燃烧能的测定．高等学校化学学报，2003，24(2)：329-331

(b) 安绪武，闫海科，胡日恒．精密转动弹量热计和有机氯化物的热化学研究．化学学报，1982，40(8)：713-719

[55] 安绪武，陈斌，何俊．C60 及 C70 燃烧焓和生成焓的测定．中国科学(B 辑)，1998，28(5)：466-470

[56] 安绪武，陈斌，何俊．微型氧弹热量计和 C60 及 C70 的燃烧焓．物理化学学报，1997，13(11)：961-964

[57] Zhang J Q，Hu R Z，Zhu C H，et al. Thermal behavior of 1，3，3-trinitroazetidine，Thermochim Acta，1997，298(1-2)：31-35

[58] Li J Z，Zhang G F，Fan X Z，et al. Thermal behavior of 1，3，3-trinitroazetidine. J Anal Appl Pyrolysis，2006，76(1-2)：1-5

[59] Zhao F Q，Chen P，Hu R Z，et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3，4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF). J Hazar Mater，2004，A113(1-3)：67-71

[60] Binke N，Rong L，Xianqi C，et al. Study on the melting process of nitrocellulose by thermal analysis method. J Therm Anal Calorim，1999，58(1-2)：249-256

[61] 胡荣祖，谢怡，孙莉霞．GJB 772A-97．凝固点、凝固焓和过冷度微热量法．北京：国防科学技术工业委员会，1997：95-99

[62] Hu R Z，Li J M，Liang Y J，et al. Thermal behaviour on 2，2，2-Trinitroethyl-4，4，4-trinitrobutyrate. J Thermal Anal Calorim，1990，36(3)：1155-1160

[63] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等．关于从不同恒速降温条件下的 DSC 曲线峰温计算结晶/凝固反应动力学参数的一点注释．含能材料，2008，16 (4)：361-363

[64] Cohen L E，Rocco A M. Study of the Crystallization Kinetics. Poly(ethylene oxide) and a blend of poly(ethylene oxide) and poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin). J Therm Anal Calorim，2000，59(3)：625-632

[65] 李军，高世杨，杨青，等．水合硼酸盐热化学Ⅰ：$MB_6O_{10}\cdot xH_2O$($M=Mg$，Ca，$x=4,5,6,7,7.5$)的热力学性质，水合硼酸盐热化学Ⅱ：三硼酸镁盐和钙盐的热力学性质，水合硼酸盐热化学Ⅲ：MB_2O_4 ·

xH_2O(M=Mg，Ca，x=3，4，5，6)的热力学性质．中国化学会第七届溶液化学、化学热力学、热化学、热分析论文报告会摘要集．西安：西安近代化学研究所，1994：235-240

[66] Li J，Song P S，Sun B．Synthesis and properties of dimagnesium hexaborate heptadecahydrate．Thermochim Acta，1994，233：211-218

[67] Li J，Gao Sh Y，Qu J N，et al．Chemistry of borate in salt lake brine ⅩⅤ．Thermochemical study of Mg-BORATES．Yingyong Huaxue，1993，10(3)：12-15

[68] Wagman D D，Evans W H，Parker V B，et al．The NBS tables of chemical thermodynamic properties．Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units．J Phys Chem Ref Data，1982，11(2)：11

[69] Li J，Gao S Y，Xia S P，et al．Thermochemistry of hydrated calcium borates．J Chem Thermodyn，1997，29：1071-1075

[70] Cox J D，Wagman，D D，Medvedev V A．CODATA Key Values of Thermodynamics．New York：Hemisphere，1989

[71] Fan X Z，Chen S P，Gao S L，et al．Thermochemistry of the ternary complex $Nd(Et_2dtc)_3(phen)$．Chin，J Chem，2004，22(8)：787-791

[72] Liu Z H，Hu M C，Gao S Y．Studies on synthesis，characterization and thermochemistry of $Mg_2[B_2O_4(OH)_2]\cdot H_2O$．J Therm Anal Calorim，2004，75(1)：73-78

[73] Gao S L，Chen S P，Bing J，et al．Thermochemistry of gadolinium chloride hydrate with diethylammonium diethyldithiocarbamate．J Chem Thermodyn，2005，37(3)：267-270

[74] Liu Z H，Hu M C，Gao S Y．Thermodynamic properties of hydrated cesium pentaborate．J Chem Thermodyn，2004，36(4)：317-319

[75] Li J，Li B，Gao S．Calculation of thermodynamic properties of hydrated borates by group contribution method．Y Phys Chem Miner，2000，27(5)：342-346

[76] Weast R C．CRC Handbook of Chemistry and Physics．70th ed．Florida：CRC Press Inc，1989-1990：D-62

[77] Liu Z H，Hu M C．New synthetic method and thermochemistry of szaibelyite．Thermochim Acta，2004，411(1)：27-29

[78] Liu Z H，Hu M C．Synthesis，characterization，and thermochemistry of a new form of $2MgO\cdot 3B_2O_3\cdot 17H_2O$．Thermochim Acta，2004，414(2)：215-218

[79] 张忠海，库宗军，夏菲，等．氯化钆与L-酪氨酸和甘氨酸三元固态配合物的热化学及热分解动力学研究．化学学报，2004，62(4)：386-390

[80] Hodgman C D．Handbook of Chemistry and Physics．44th ed．Ohio：The Chemical Rubber publishing Co，1962-1963：1895

[81] Pedley J B，Muylor R D，Kirby S P．Thermochemical Data of Organic Compounds．2nd ed．London：Chapman and Hall，1992：174

[82] 陈文生，周传佩，刘义，等．硝酸铒与丙氨酸配位反应的热化学研究．无机化学学报，2000，16(6)：983-986

[83] Afanasev Y A，Koroleva T I．Thermodynamic study of lanthanide nitrate crystal hydrates．V．Heat of solution and dehydration．Radiokhimiya，1973，15(2)：249-251

[84] Sober H A，Harte R A．Handbook of Biochemistry，Selected Data for Molecular Biology．2nd ed．Ohio：The Chemical Rubber Co，1971：B-63

[85] 周传佩，陈文生，刘义，等．氯化镧与甘氨酸配位反应的热化学研究．物理化学学报，2000，16(12)：1115-1118

[86] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th ed. Florida：CRC Press Inc，1989-1990. D-121

[87] 温德才，刘义，胡立新，等．8-羟基喹啉与醋酸锌固相配位反应的热化学研究．无机化学学报，1999，15(5)：685-688

[88] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 63th ed. Florida：CRC Press Inc，1982-1983：D-127

[89] Rossini F D. Wagman D D，Evans W H，et al. Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties，Circular of the National Bureau of Standards 500. Washington D C：United States Govenennt Printing Office，1952

[90] Dian J A，Shang F J，Chao S J，et al. Lange's Handbook of Chemistry. Beijing：Science Press，1991：9-96

[91] Dian J A，Shang F J，Chao S J，et al. Lange's Handbook of Chemistry. Beijing：Science Press，1991：9-25

[92] 陈文生，周传佩，刘义，等．硝酸镝与丙氨酸配位反应的热化学研究．化学通报，2001，(11)：718-721

[93] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 51th ed. Florida：CRC Press Inc，1970-1971：D-77

[94] 姚允斌，解涛，高英敏．物理化学手册．上海：上海科学技术出版社，1985：863

[95] 张大顺，刘平，卢基林，等．高氯酸钆与脯氨酸形成配合物的反应热化学研究．无机化学学报，2001，17(5)：730-734

[96] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry. 12th ed. New York：Mc Graw Hill Book Co，1979：9-2

[97] 周传佩，陈文生，刘义，等．量热法测定氯化钐与甘氨酸配合物的标准生成焓．无机化学学报，2001，17(3)：444-448

[98] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 62th ed. Florida：CRC Press Inc，1981-1982：D-95

[99]《使用化学手册》编写组．实用化学手册．北京：国防工业出版社，2001：274

[100] 胡军成，万洪文，许名飞，等．复盐 $K_2Zn(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$ 的热化学研究．无机化学学报，1999，15(5)：689-692

[101] Rabadjieva D，Maneva M. Synthesis，thermal investigations and solubility of a new double salt $K_2Mg(IO_3)_4 \cdot 2H_2O$. Thermochim Acta，1997，293(1-2)：117-123

[102] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th ed. Florida：CRC Press Inc，1989-1990：D-80

[103] 屈景年，刘义，涂麟俊，等．L-丙氨酸和 L-组氨酸与铜离子混配合物的热化学．化学通报，2002，(11)：786-789

[104] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 70th ed. Florida：CRC Press Inc，1989-1990：D-1，D-63

[105] Weast R C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 58th ed. Florida：CRC Press Inc，1977-1978：D-85

[106] Yang X W，Liu J R，Gao S L，et al. Determination of combustion energies of thirteen amino acids. Thermochim Acta，1999，329(2)：109-115

[107] Sun T S, Wang F L, Xiao Y M. A thermochemical study of rare-earth bromide hydrates. Thermochim Acta, 1998, 311: 21-27

[108] Li Q G, Qu S S, Liu Y. A thermochemical study on the coordination complex of lanthanum trichloro-acetic acid with 8-hydroxyquinoline. Thermochem Acta, 2001, 376(2): 101-105

[109] Li Q G, Qu S S, Liu Y. A thermochemical study on the coordination complex of lanthanum trichloro-acetic acid with 8-hydroxyquinoline. Thermochem Acta, 2001, 376(2): 106-107

[110] 许名飞，万洪文，胡军成，等. 复盐 $Zn_2HIO_6 \cdot 1.25H_2O$ 的热化学研究. 物理化学学报，2000，16(1): 76-79

[111] 李昕，刘义，胡立新，等. 二水醋酸镉与邻氨基苯甲酸的分步固相反应的热化学研究. 无机化学学报，2001，17(3): 373-377

[112] 姚允斌，解涛，高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社，1985: 849

[113] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry, Thirteenth Edition（兰氏化学手册，第 13 版）. 尚元方，操时杰，辛无名，等译. Beijing: Science Press, 1991: 9-95

[114] Wagman D D, Evans W H, Parker V B, et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. J Phys Chem, Ref Data, 1982, 11(2): 2-158

[115] 汪存信，宋昭华，熊文高，等. 具有恒定温度环境的反应热量计的研制. 物理化学学报，1991，7(5): 586-588

[116] 杨瑞丽，冯英，胡云楚，等. 无水醋酸镍与水杨醛肟固相配位反应的热化学研究. 无机化学学报，1995，11(4): 424-428

[117] 日本化学会编. 无机化合物合成手册. 第二卷. 安家驹，陈之川译. 北京: 化学工业出版社，1986: 590

[118] 史启祯，赵凤起，阎海科，等. 热分析动力学与热动力学. 西安: 陕西科学技术出版社，2001: 74-81

[119] 高胜利，陈三平，胡荣祖，等. 化学反应的热动力学方程及其应用. 无机化学学报，2002，18(4): 362-366

[120] Zhang T L, Hu R Z, Zhang M N, et al. Studies of the synthesis of polypyrrole and the polymerization thermokinetics of pyrrole in the presence of iron trichloride, Xian international symposium on function-al and fine polymers. Xian: Xian Modern Chemistry Research Institute Press, 1988: 181-182

[121] Zhang T L, Hu R Z, Zhang M N, et al. The polymerization thermokinetics of pyrrole in the presence of iron trichlorid E. Chinese Journal of Polymer Science, 1991, 9(1): 19-23

[122] 赵洪凯，钱春香. 绝热法研究己内酰胺阴离子聚合尼龙动力学. 物理化学学报，2007，23 (3): 373-378

[123] Liu J H, Hu R Z, Gao R X. The thermokinetics of the formation reactions of cerium (III) n-dodecyl-benzene sulfonate and cerium (III) stearate. J Therm Anal Calorim, 2000, 61: 947-954

[124] 冀锦，高胜利，胡荣祖，等. 十二烷基苯磺酸钠和硬脂酸钾与硝酸亚铈反应的热动力学. 中国化学会第 10 届全国化学热力学和热分析学术讨论年会. 长沙: 中南大学出版社，2000: 193-194

[125] Chen X J, Li Z B, Hu R Z. Investigation of the crystallization kinetics of cyclotrimethylenetrinitramine and cycloteramethylenetetranitramine by microcalorimetry. Thermochim Acta, 1990, 173: 193-198

[126] Chen X J, Li Z B, Hu R Z. Investigation of the crystallization kinetics of cyclotetramethylenetetranit-ramine from nitric acid by microcalorimetry. Thermochim Acta, 1995, 260: 243-245

[127] 火炸药燃烧国防科技重点实验室. FOX-7 在 DMSO 中的热化学性质. 火炸药燃烧研究最新进展. 西

安：西安近代化学研究所，2009：40-43
[128] 赵凤起，胡荣祖，徐司雨，等. NTO 负一价离子的水合焓 $\Delta_h H_m^\theta$（NTO⁻）. 含能材料，2007，15 (5)：519-520
[129] 雷英生，胡荣祖，康冰. NTO 镱盐的热力学性质. 火炸药，1997，20(2)：19-20
[130] 唐宗薰. 无机化学热力学. 西安：西北大学出版社，1990
[131] Finch A，Gardner P J，Head A J，et al. The enthalpies of formation of 1,2,4-triazol-5-one and 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one. J Chem Thermodyn，1991，23 (12)：1169-1173
[132] 火炸药燃烧国防科技重点实验室. M(NTO)n 和 M(NTO)n · $m$$H_2O$ 的热化学和热力学性质. 1995-1997 年论文汇编. 西安：西安近代化学研究所，1998：122-135
[133] 宋纪蓉，马海霞，孙晓红，等. Na(NTO)(H_2O)的制备、晶体结构及热力学性质研究. 化学学报，2001，59 (11)：1946-1951
[134] 宋纪蓉，胡荣祖，李福平，等. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮锶配合物的制备、晶体结构和热力学性质研究. 化学学报，2000，58 (2)：222-228
[135] Song J R，Chen Z X，Hu R Z，et al. Thermal decomposition mechanism，thermodynamical and quantum chemical of properties [Pb(NTO)₂ · (H_2O)]. J Therm Anal Calorim，1999，58(2)：257-267
[136] Song J R，Huang J，Ma H X，et al. Thermal decomposition mechanism and thermodynamic properties of [Ni(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · 2H_2O. Thermochim Acta，2004，416(1-2)：39-42
[137] Song J R，Ma H X，Huang J，et al. Preparation，crystal structure，thermal decomposition mechanism and thermodynamic properties of [Co(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · 2H_2O. Thermochim Acta，2004，416(1-2)：43-46
[138] Ma H X，Song J R，Sun X H，et al. Preparation，crystal structure and thermodynamic properties of [Mg(H_2O)$_6$](NTO)$_2$ · 2H_2O. Thermochim Acta，2002，389(1-2)：43-47
[139] Song J R，Hu R Z，Kang B，et al. Preparation，crystal structure，thermal decomposition mechanism，and thermodynamical properties of H[Pr(NTO)$_4$(H_2O)$_4$] · 2H_2O. Thermochim Acta，1999，335(1-2)：19-25
[140] Hu R Z，Song J R，Zhao H A，et al. Relationship between the standard enthalpy of formation and the ratio of standard enthalpy of formation and exothermic denitration decomposition peak temperature of M(NTO)$_n$. Energetic Materials，2002，10 (1)：16-17
[141] Song J R，Ma H X，Huang J，et al. Syntheses，molecular structure and thermodynamic properties of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one europium complex [Eu(NTO)$_3$(H_2O)$_5$] · 5H_2O. J Chin Chem Soc，2005，52：1089-1094
[142] Hu R Z，Meng Z H. The measurement of enthalpy of solution of Ni(NTO)$_2$ · 8H_2O in water and the calculation of its standard enthalpy of formation，lattice energy，lattice enthalpy and standard enthalpy of dehydration. Proceedings of the Third Beijing ISPE. Beijing：China Ordnance Society，1995：160-166
[143] Hu R Z，Liang Y J，Fang Y G，et al. The hydrolytic stability of some cyclourea compounds. J Therm Anal Calorim，1996，46(5)：1283-1289
[144] Grime J K，Tan B，Jordan J. The determination of serum cholinesterase activity by kinetic direct injection enthalpimetry. Analytica Chimica Acta，1979，109(2)：393-399
[145] 徐桂端，谢昌礼，孙达远，等. 癌细胞培养的热化学测量. 物理化学学报，1988，4(4)：337-339
[146] 董勤业，张有民，徐淑惠，等. 癌细胞的热化学研究. 物理化学学报，1988，4(4)：340-343

[147] 谢昌礼，汤厚宽，宋昭华，等．微量热法测定细菌的临界生长温度．物理化学学报，1991，7(4)：471-479

[148] 吴鼎泉，梅付明，屈松生，等．用微量热法研究漆酶和过氧化氢的反应．物理化学学报，1991，7(4)：490-494

[149] 张洪林，刘永军，南照东，等．应用微量热法构建限制性条件下微生物生长模型．生物工程学报，1994，10(4)：333-337

[150] (a) 刘义，冯英，谢昌礼，等．线粒体热化学研究——Ⅱ线粒体代谢活性的热化学研究．应用科学学报，1997，15(4)：469-473

(b) 刘义，谭安民，谢昌礼，等．细胞动力学研究 Ⅵ．厌氧菌生长过程热化学特征．化学学报，1997，55：961-966

[151] 熊亚，潘正君，王宏，等．线粒体体外代谢热动力学模型及其演化优化研究．物理化学学报，1997，13(6)：503-509

[152] (a) Zhang H L, Sun H T, Liu Y J, et al. Determination of the thermograms and establishment of the experimenal law for bacterial growth and study of kinetic properties. Thermochim Acta, 1993, 223: 29-33

(b) Zhang H L, Sun H T, Nan Z D, et al. Establishment of experimental model of bacterial growth under inhibitory conditions-study of optimum growth temperature. J Therm Anal Calorim, 1995, 44(1): 105-109

(c) Zhang H L, Sun H T, Liu Y J, et al. Determination of power-time curves of bacterial growth and study of optimum allowable concentration of a synthetic medicine. J Therm Anal Calorim, 1995, 45(1-2): 87-92

(d) Zhang H L, Liu Y J, Nan Z D, et al. Establishment of the microorganism growth model at an inhibitory condition by microcalorimetric method. Chinese J Biotechnology, 1994, 10(4): 333-337

[153] (a) Nan Z D, Liu Y J, Sun H T, et al. Determination of power-time curves of bacterial growth and study of optimum growth temperature and acidity. J Therm Anal Calorim, 1995, 45: 93-98

(b) Liu Y J, Nan Z D, Sun H T, et al. A Study of the optimum bacteriostatic action of a synthetic medicine on bacteria using a microcalorimetric method. Chinese J Biotechnology, 1996, 12(1): 60-64

(c) Yu X F, Zhang H L, Li Z P, et al. Determination of power-time curves of staphylococcus aureus growth and study of promoter action of a ginseng. J Therm Anal Calorim, 1997, 50(3): 499-503

(d) Sun H T, Nan Z D, Liu Y J, et al. Mechanism of thermal dehydrochlorination o-Hydroxyacetophenone Girard-P hydrazone transition metal cation chloride complexes. J Therm Anal Calorim, 1997, 48(4): 835-839

(e) Liu Y J, Ding Y J, Nan Z D, et al. Study on the thermokinetic properties of bacterial growth. J Therm Anal Calorim, 1997, 50(5-6): 897-900

[154] Sun H, Wang X, Liu Y, et al. Calorimetric curves of B - Z oscillation reaction systems at different temperatures. J Therm Anal Calorim, 1999, 38: 117-120

[155] Zhang H L, Yu X F, Yu L, et al. Study of a biological oscillation system by a microcalorimetric method. J Therm Anal Calorim, 2001, 65(3): 755-760

[156] Li N, Hu R Z. Determination of thermal conductivities of solids by microcalorimetry. Thermmochim Acta, 1994, 231: 317-331

[157] Hu R Z, Chen X L, Chu S J, et al. A new method of determining the thermal conductivities of ener-

getic materials by microcalorimeter . J Thermal Anal Calorim , 1994 , 42(2-3) : 505-520

[158] 胡荣祖，李楠，楚士晋，等 . 用微热量热法测定含能材料的导热系数 . 中国化学会第七届溶液化学、化学热力学、热化学、热分析论文报告会摘要集 . 西安：西安近代化学研究所，1994：224

[159] 陈学林，楚士晋，胡荣祖，等 . 微热量热法测定导热系数的原理及其理论推导 . 含能材料，1993，1(1)：31-36

[160] Xu K Z , Chen Y S , Wang M , et al . Synthesis and thermal behavior of 4 ,5-dihydroxyl-2-(dinitromethylene)-imidazolidine (DDNI) . J Therm Anal Calorim , 2011 , 105 : 293-300

[161] Calvet E , Part H . Recent Progress in Microcalorimetry . Oxford : Pergamon Press , 1963 : 67

[162] Perry R H , Chilton C H . Chemical Engineers' Handbook . 55th ed . New York : McGraw Hill Inc , 1973 : 3-131

[163] Weast R C . CRC Handbook of Chemistry and Physics . 55th ed . Florida : CRC Press Inc , 1974-1975 : D-137

[164] Touloukian Y S , Powell R W , Ho C Y , et al . Thermophysical Properties of Matter . Vol . II . New York-Washington : IHI/Plenum , 1970 : 190

[165] Touloukian Y S , Powell R W , Ho C Y , et al . Thermophysical Properties of Matter . Vol . II . New York-Washington : IHI/Plenum ,1970 : 962

[166] Dean J A . Lange's Handbook of Chemistry . New York : McGraw Hill Inc . 1979 : 7-453

[167] Bacom K . Thermal Analysis of High Polymers . New York : Interscience Inc . 1964 : 160

[168] Ginnings D C , Furukawa G T . Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200K . J Am Chem Soc , 1953 , 75(3) : 522-527

[169] 郑樟鸿 . SP-1 型导热仪研制报告 . 西安：845 厂，1985

[170] 董海山，周芬芬 . 高能炸药及其相关物性能 . 北京：科学出版社，1989：21

[171] 胡荣祖，李楠，楚士晋，等 . 用微热量热法测定含能材料的导热系数 . 应用科学学报，1995，13(2)：143-162

[172] Boddington T , Laye P , Tipping J , et al . Measurements of thermal conductivity using A scanning calorimeter . 6th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos , Kungälv : Swedish National Defence Research Institute , 1982 : 149-159

[173] Wang C Y , Yang M L . A new calorimeter for measuring rapidly the thermal conductivity of liquids . Thermochim Acta , 1995 , 255 : 365-370

[174] Hu L , Yang M , Wang C . Determination of the concentrations of binary mixtures of glycerine and water by a transient method . J Therm Anal , 1998 , 53 : 855-859

[175] (a) Wang C Y , Yang M L , Wang J C , et al . An apparatus for measuring thermal conductivity ff liquids under high pressure . Chin J Chem Eng , 1994 , 2(4) : 241-245

(b) Wang C Y , Yang M L . A new calorimeter for measuring rapidly thermal conductivities of the organic liquids and the electrically conducting liquids . J Therm Anal Calorim , 1995 , 45(1-2) : 47-52

(c) 杨杰林，王琮玉 . 导电溶液导热系数的测定 . 西北大学学报(自然科学版)，1995，25(2)：113-115

[176] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等 . 通用热分析动力学方程微、积分式的导出途径和非等温条件下小药量含能材料热爆炸临界温度的估算方法 . 2010 南京国际热分析动力学论坛文集 . 南京：南京理工大学出版社，2010：83-161

[177] 胡荣祖，史启祯 . 热分析动力学 . 北京：科学出版社，2001：3

[178] 胡荣祖，高胜利，赵凤起，等 . 热分析动力学 . 北京：科学出版社，2008：3

[179] 胡荣祖，史启祯．热分析动力学．北京：科学出版社，2001：28

[180] Hu R Z, Yang Z Q, Liang Y J, et al. Numerical solution of the critical temperature of thermal explosion of explosive under linearly increasing temperature conditions. Explos Shock Waves, 1987, 7(4): 348 (in Chinese)

[181] Xie Y, Hu R Z, Yang Z Q, et al. Studies on the critical temperature of thermal explosion for 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and its salts. Propel Explos Pyrot, 1992, 17(6): 298-302

[182] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC. Thermochim Acta, 1994, 244(2): 171-176

[183] Hu R Z, Ning B K, Yu Q S, et al. Chin estimation of the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal analysis method. J Energ Mater, 2003, 11(1):18-23

[184] Zhao F Q, Guo P J, Hu R Z, et al. Estimation of the kinetic parameters and the critical rate of temperature rise in the thermal explosion from the exothermic autocatalytic decomposition of 3,4-Bis(4'-nitrofurazan-3'-yl)-2-oxofurazan (BNFOF) using non-isothermal differential scanning calorimetry. Chin J Chem, 2006, 24(5): 631-636

[185] Zhao F Q, Chen P, Zhao H A, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of N-guanylurea dinitramide (GUDN). Chin J Chem, 2004, 22(2): 136-141

[186] Zhang T L, Hu R Z, Li F P. DSC analysis method to determine autoignition temperature of energetic materials. Theory and Practice of Energetic Materials, Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1996: 144-147

[187] 赵宏安，胡荣祖，张晓亮，等．非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用Ⅶ．HHTDD的热分解．西北大学学报(自然科学版)，2010，40(4)：635-640

[188] Zhang J Q, Hu R Z, Zhu C H, et al. Thermal behavior of 1,3,3-trinitroazetidine. Thermochem Acta, 1997, 298(1-2): 31-35.

[189] Yang D S, Ma H X, Hu R Z, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition kinetics of 1-(2,4-dinitrophenyl)azo-l-nitrocyclohexane. J Mole Struct, 2005, 779: 49-54

[190] Xu K Z, Zhao F Q, Ren Y H, et al. Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine. Acta Phys-Chim Sin 2009, 25(2): 309-313

[191] Hu R Z, Gao H X, Zhao F Q, et al. Chin estimation of critical temperature of thermal explosion for Some furazano-fused cyclic compounds using non-isothermal DSC. J Energ Mater, 2009, 17(6): 635-642

[192] Hu R Z, Zhao F Q, Gao H X, et al. Estimation of critical temperature of thermal explostion for nitro-sulstituted azetidines using non-isothermal DSC. Chin J Chem, 2009, 27: 2145-2154

[193] Zhang H, Hu R Z, Zhao F Q, et al. Estimation of critical temperature of thermal explosion for trinitromethyl explosives by non-isothermal DSC. Chem Res Chinese U, 2010, 26(3): 436-442

[194] Semenov N N. On Some Problems of Chemical Kinetics and Reactivity. Moscow: Ind AN SSSR, 1958: 421

[195] 张同来．NTO金属盐的制备、结构表征、热分解机理和非等温反应动力学的研究．南京：华东工学院博士研究生学位论文，1993

[196] Zhao F Q, Gao H X, Hu R Z, et al. A Study of estimating the safe storage life, self-accelerating decomposition temperature and critical temperature of thermal explosion of double-base propellant using isothermal and non-isothermal decomposition behaviours. Chin Chem Let, 2006, 17(5): 667-670

[197] Chen P, Zhao F Q, Luo Y, et al. Thermal decomposition kinetics of triethylene glycol dinitrate. Chin J Chem, 2004, 22: 1078-1082
[198] Luo Y, Chen P, Zhao F Q, et al. Kinetics and mechanism of the thermal decomposition reaction of 3, 3-Bis (azidomethyl) oxetane /tetrahydrofuran copolymer. Chin J Chem, 2004, 22: 1219-1224
[199] 陈沛，赵凤起，罗阳，等. 2-羟基和 4-羟基-3,5-二硝基吡啶铅盐的热行为、分解机理、非等温分解反应动力学及其在推进剂中的应用. 化学学报，2004，62(13):1197-1204
[200] Hu R Z, Chen S P, Gao S L, et al. Thermal decomposition kinetics of the $Pb_{0.25}Ba_{0.75}$(TNR)·H_2O Complex. J Hazard Mater A, 2005, 117: 103-110
[201] Zhao F Q, Chen P, Hu R Z, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF). J Hazard Mater A, 2004, 113: 67-71
[202] Zhang H, Xia Z M, Guo P J, et al. Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of first-order autocatalytic decomposition reaction systems using non-isothermal DSC. J Hazard Mater A, 2002, 94: 205-210
[203] Ning B K, Hu R Z, Zhang H, et al. Estimation of the critical rate of temperature rise for thermal explosion of autocatalytic decomposing reaction of nitrocellulose using non-isothermal DSC. Thermochim Acta, 2004, 416(1-2): 47-50
[204] Ning B K, Song J R, Hu R Z, et al. Thermochim Acta, 2000, 352-353: 133-139
[205] Yang D K, Ma H X, Hu R Z, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition kinetics of 1-(2,4-dinitrophenyl)azo-l-nitrocyclohexane. J Mol Struct, 2005, 799: 49-54
[206] Chen P, Zhao F Q, Luo Y, et al. Thermal behavior, non-isothermal decomposition reaction kinetics of copper(II) salt of 4-Hydroxy-3,5-dinitropyridine and its application in propellant. Chem Res Chinese U, 2005, 21(1):100-103
[207] Guo P J, Hu R Z, Zhang H, et al. Estimation of critical rate of temperature rise for thermal explosion of first order autocatalytic decomposition reaction systems by using non-isothermal DSC. Chem Res Chinese U, 2004, 20(2): 163-165
[208] Hu R Z, Chen S P, Gao S L, et al. Thermal decomposition kinetics of lead 2,4,6-trinitroresorcinate monohydrate. Chem Res Chinese U, 2004, 20(5): 631-636
[209] Hu R Z, Guo P J, Gao S L, et al. Estimation of the critical rate of temperature increase of thermal explosion of nitrocellulose using NON-Isothermal DSC. Chin J Polymer Science, 2003, 21(3): 285-289
[210] Hu R Z, Chen S P, Gao S L, et al. Thermal decomposition kinetics of barium2,4,6-trinitroresorecinate monohydrate. Chin J Inorg Chem, 2004, 20(4): 412-420
[211] Hu R Z, Ning B K, Yu Q S, et al. Estimation of the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal analysis method. J Energ Mater, 2003,11(1): 18-23
[212] Dong H S, Hu R Z, Yao P, et al. Thermograms of Energetic Materials. Beijing: National Defence Industry Press, 2001
[213] Hu R Z, Xie Y, Wu S X, et al. An empirical formula for estimating the autoignition temperature of propellants and explosives using non-isothermal DSC or DTA curves. 10th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos, Margretetorp: Swedish National Defence Research Institute, 1995: 345-351
[214] Bruckman H J, Guillet J E. Theoretical calculations of hot-spot initiation in explosives. Can J Chem, 1968, 46(20): 3221-3228
[215] 胡荣祖，高红旭，赵凤起，等. 含能材料热点起爆临界温度的估算. 含能材料，2009，17(2): 127-130

[216] 薛亮．微量热新技术在含能材料热化学和热动力学中的应用．西安：西安近代化学研究所研究生博士学位论文，2010
[217] 董海山，胡荣祖，姚朴，等．含能材料热谱集．北京：国防工业出版社，2002
[218] 尹孟超，赵祖礼，刘玉琴．GJB 772A-97．炸药试验方法，6.1.2：撞击感度，特性落高法．北京：国防科学技术工业委员会出版，1997
[219] Friedman M H. 9th Symp Combustion. New York: Academic Press Inc, 1963: 294-302
[220] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等．高聚物黏结炸药JH-94和JO-96撞击感度特性落高的估算．含能材料，2009，17(3)：251-254
[221] Friedman M H. Size of "hot spots" in the impact explosion of exothermic materials. Trans Faraday Soc, 1963, 59: 1865-1873
[222] Goheen H E. A method for determining certain critical masses. J Math. and Phys, 1949, 28: 107-116
[223] 董海山，周芬芬．高能炸药及相关物性能．北京：科学出版社，1989：241-276
[224] 胡荣祖，高红旭，赵凤起．塑料黏结炸药JH-94和JO-96的热安全性．火炸药学报，2008，(6)：28-31
[225] Hu R Z, Zhao F Q, Wang B Z, et al. Kinetic study on the exothermic first-stage decomposition reaction of 2,4,8,10-tetranitro-2,4,8,10-tetraazaspiro[5,5]undecane-3,9-dione. Chin J Chem, 2004, 22(10): 1075-1077
[226] 赵宏安，胡荣祖，王喜军，等．1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的热安全性．化学学报，2009，67(22)：2536-2540
[227] 胡荣祖，高红旭，赵凤起，等．1,1′-二甲基-5,5′-偶氮四唑一水合物和2,2′-二甲基-5,5′-偶氮四唑的热安全性．含能材料，2011，19(2)：126-131
[228] Zhang J Q, Fei J Y, Gao H Z, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity, and thermal safety of 2-nitroimino-5-nitro-hexahydro-1,3,5-triazine (NNHT). Propellants, Explos, Pyrotech, 2011, 36(1): 28-33
[229] 王鹏，杜志明．化学放热系统热爆炸临界值的随机性．环境与安全学报，2007，7(1)：115-118
[230] 王鹏．化学放热系统热安全性和点火可靠性研究．北京：北京理工大学博士学位论文，2008
[231] 王鹏，杜志明．含能材料热感度的概率分布研究．含能材料，2007，15(6)：633-636
[232] Frank-Kamenetskii D A. Temperature distribution in reaction vessel and stationary theory of thermal explosion. J Phys Chem. (USSR), 1939, 13: 738-755
[233] 高红旭，赵凤起，胡荣祖，等．3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃的比热容、热力学性质、绝热至爆时间及热感度概率密度分布．高等学校化学学报，2008，29(5)：981-986
[234] 赵凤起，胡荣祖，高红旭．三基发射药M32和SD的热安全性．含能材料，2008，16(5)：490-493
[235] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等．硝基甲烷爆轰区热作用下铝、铝热剂和含铝炸药颗粒的温度响应．含能材料，2011，19(1)：5-7
[236] Yoshida T, Yoshizawa F, Itoh M, et al. Estimation of explosive properties of self-reactive chemicals from SC-DSC data. Kogo Kayaku, 1987, 48(5): 311-316
[237] 胡荣祖，康冰，梁燕军，等．GJB 772A-97．方法502.2：安定性和相容性，微热量热法．北京：国防科学技术工业委员会，1997
[238] (a) 王爱玉，于荫林，黄延明，等．WJ/Z355-95，火炸药相容性手册．北京：中国兵器工业公司，1995
(b) Standard practice for calculation of hazard potential figures-of-merit for thermally unstable materials. E1231-01, ASTM, 2001
[239] 中国工程物理研究院绵阳中物热分析仪器有限公司．CK2000微热量计测控系统说明书，2009

[240] 张国良．C08 热导式微热量计检测报告．成都:电子科技大学出版社，2011

[241] 胡荣祖．低温型 Calvet 微热量计性能检测报告．西安：西安近代化学研究所，1980

[242] 张启盼．微量量热计的研制与 β环糊精和 Cu(Ⅱ)包结作用的研究．上海：复旦大学硕士研究生学位论文，1984

[243] 黄为钧，周砚珠，谈夫，等．邻醌式同系物的 DSC 研究．物理化学学报，1992，8(6)：795-797

[244] 胡荣祖，杨永登，梁燕军，等．TNT 的熔融焓和熔融熵的简易测定法．爆破器材，1986，(4)：19，8

[245] 杨永登，胡荣祖，梁燕军．定量热分析测定炸药的熔融焓和熔融熵．火炸药，1984，(1)：14-17

[246] 胡荣祖，梁燕军．Calvet 微热量热计在含能材料及其相关物中的应用．火炸药，1985，(2)：15-24

[247] Zhao F Q, Xing X L, Xiao C, et al. Study on thermodynamics and kinetics for the reaction of magnesium diboride and water by microcalorimetry. Am J Anal Chem, 2011, 2(2):270-275

[248] (a) 赵凤起，薛亮，邢晓玲，等．三唑含能离子盐的热化学性质和热动力学行为．中国科学，2010，40(9)：1430-1443

(b) Zhao F Q, Xue L, Xing X L, et al. Thermochemical properties and thermokinetic behavior of energetic triazole ionic salts. Science China, Chenistry, 2011, 54(3): 461-474

[249] Zeng X C, Nan Z D, Xiang Y, et al. Establishment of the power—time curve equation of bacterial growth in the log phase. J Therm Anal Calorim, 1999, 58(2): 279-285

[250] Zhao F Q, Chen P, Yuan H G, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of N-guanylurea dinitramide (GUDN). Chim J Chem, 2004, 22: 136-141

[251] Zhao F Q, Chen P, Hu R Z, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF). J Hazard Mater, 2004, A113: 67-71

[252] Gao H X, Zhao F Q, Hu R Z, et al. Thermochemical properties, thermal behavior and decomposition mechanism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADE). Chin J Chem, 2006, 24: 177-181

[253] Zhao F Q, Hu R Z, Gao H X, et al. Thermochemical properties, non-Isothermal decomposition reaction kinetics and Quantum Chemical Investigation of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-Oxide (LLM-105). New Developments in Hazardous Materials Research. New York: Nova Science Publishers Inc, 2006

[254] Zhao F Q, Gao H X, Luo Y, et al. Constant-volume combustion energy of the lead salts of 2HDNPPb and 4HDNPPb and their effect on combustion characteristics of RDX-CMDB propellant. J Therm Anal Cal, 2006, 85(3): 791-794

[255] Xue L, Zhao F Q, Xing X L, et al. Dissolution of 3,4,5-triamino-1,2,4-triazole dinitramide in N-methyl pyrrolidone. J Chin Chem Soc, 2010, 57: 338-342

[256] Hu R Z, Zhao F Q, Gao H X, et al. Dissolution properties of $M(NTO)_n \cdot mH_2O$ in water. Chin J Energ Mater, 2011, 19(2): 121-125

[257] 胡荣祖．关于从不同恒速降温条件下的 DSC 曲线峰温计算和校验结晶/凝固反应动力学参数的一点注释．含能材料．2009，17(2)：Ⅸ-Ⅹ

[258] Xiao S X, Gu H W, Li X, et al. Thermochemical study on ternary complexes of dysprosium with aromatic acids and phenanthroline. J Chem Eng Data, 2010, 55(9): 3520-3524

[259] Xiao S X, Gu H W, Li X, et al. Thermochemical studies on complex of $[Sm(o\text{-}NBA)_3phen]_2$. J Rare Earths, 2010, 28(1): 12-15

[260] Xiao S X, Gu H W, Li X, et al. Synthesis and thermochemical properties of the ternary complex $[Sm(m\text{-}NBA)_3phen]_2 \cdot 2H_2O$. J Chem Eng Data, 2010, 55(4): 1688-1692

[261] 孙晓红，宋纪蓉，张晓玉，等．氯亚乙基肼基甲酸乙酯生成反应热动力学研究．化学工程，2004，32(2)：66-68

[262] Gao S L，Chen S P，Li H Y，et al．Study on coordination behaviour of manganese chloride with L-a-histidine．J Therm Anal Calorim，2004，75：795-805

[263] Gao S L，Ji M，Chen S P，et al．The thermokinetics of the formation reaction of cobalt histidine complex．J Therm Anal Cal，2001，66(2)：423-429

[264] 高胜利，陈三平，焦宝娟，等．水合氯化镧与二乙氨基荒酸二乙胺配合行为的热化学．化学学报，2003，61(12)：2020-2024

[265] 高胜利，房艳，胡荣祖，等．Zn(Val)SO_4 · H_2O 在丙酮-水混合溶剂中的结晶动力学．高等学校化学学报，2003，24(3)：381-385

[266] 房艳，高胜利，陈三平，等．Zn(AA)SO_4 · H_2O(AA＝Thr,Phe,Val,Met)在水和丙酮混合溶剂中的结晶动力学研究．无机化学学报，2003，19(4)：405-410

[267] Hu R Z，Lu X S，Fang Y G．Thermal behaviour of 2,4,6,8,10,12- hexanitro-2,4,6,8,10,12- hexaaza-tricyclo [7,3,0,$0^{3,7}$] dodecane-5,11-didne．J Energ Mater，1993，11(3)：219-244

[268] 于秀芳，张洪林，刘永军，等．Fe(Ⅲ)的水解聚合作用的热力学性质的微量热法研究．化学世界，1996，36(增刊)：182-183

[269] 张国鼎，于秀芳．量热法研究 Cr^{3+} 水解聚合作用的热力学性质．物理化学学报，1995，11(8)：766-767

[270] 于秀芳．用微量热法测定 Cr^{3+} 解聚合作用的反应热及热力学性质．无机化学学报，1995，11(3)：246-250

[271] Hu R Z，Xiang C L．The influence of acid on the thermal stability of PBX-94321．9th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos．Margretetorp：Swedish National Defence Research Institute，1992：283-287

[272] Hu R Z，Wang X W，Yang Z Q，et al．Service life of FEX-1．9th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos．Margretetorp：Swedish National Defence Research Institute，1992：275-281

[273] Mehlhose K．Über die wasserbestimmung in treibladungspulvern．4th Symp Chem Probl Connected Stabil Explos．Mölle：Swedish National Defence Research Institute，1976：279-297

[274] 张洪林，李济生，南照东，等．微量量热法测定细菌的最佳生长温度．物理化学学报，1994，10(10)：928-930

[275] 张洪林，刘永军，孙海涛，等．细菌生长的热动力学性质的研究．物理化学学报，1993，9(6)：836-839

[276] 于秀芳，张洪林，李志萍，等．人参对微生物的促进和抑制代谢过程的动力学模型及其应用的微量热法研究．生物工程学报(增刊)，1996：249-253

[277] Nan Z D，Xiang Y，Wang Z Y，et al．Microcalorimetric investigation of growth conditions of petroleum bacteria．Thermochim Acta，1999，338(1-2)：1-6

[278] Li Z X，Yuan C N，Nie F．Kinetic parameters of oscillating reaction of amino acid-BrO_3-Mn^{2+}-H_2SO_4-acetone system．Chinese Science Bulletin，2005，50(1)：15-20

[279] 于秀芳，张洪林．伯胺 N1923 氯仿萃取盐酸和磷酸振荡反应的量热法研究．应用化学，2001，18(11)：927-929

[280] Xue L，Zhao F Q，Xiang X L，et al．Thermal behavior of 3,4,5-triamino-1,2,4-triazole nitrate．Thermochim Acta，2010，511：174-178

[281] Xue L, Zhao F Q, Xiang X L, et al. Thermal behavior of 3,4,5-triamino-1,2,4-triazole dinitramide. J Therm Anal Calorim, 2010, 102: 989-992
[282] Xu K Z, Zhao F Q, Ren Y H, et al. Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(2): 309-313
[283] 李兆娜，马海霞，宋纪蓉，等. NTO 的比热容、热力学性质及绝热至爆时间. 火炸药学报，2008，31(3): 25-27
[284] 徐抗震，赵凤起，杨冉，等. GNTO 的热分解动力学和比热容及绝热至爆时间研究. 固体火箭技术，2009，32(1): 74-78
[285] 徐抗震，常春然，宋纪蓉，等. RDX 的比热容、热力学性质及绝热至爆时间. 火炸药学报，2008，31(4): 35-38
[286] 徐抗震，宋纪蓉，赵凤起，等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的比热容、热力学性质及绝热至爆时间研究. 化学学报，2007，65(24): 2827-2831
[287] Xu K Z, Song J R, Zhao F Q, et al. Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time to Explosion of G(FOX-7). Journal of Hazardous Materials, 2008, 158: 333-339
[288] 徐抗震，左现刚，赵凤起，等. K(FOX-7)·H_2O 的合成、晶体结构和热行为. 高等学校化学学报，2010，31(4): 638-643
[289] Luo J N, Xu K Z, Wang M, et al. Syntheses and thermal behaviors of Rb(Fox-7)H_2O and Cs(Fox-7)H_2O. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(10): 2867-2872
[290] Xu K Z, Zhao F Q, Song J R, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, specific heat capacity and adiabatic time-to-explostion of 1-amino-1-hydrazino-2, 2-dinitroethyene (AHDNE). J Chin Chem, 2009, 27(4): 665-671
[291] 任晓磊，徐抗震，陈咏顺，等. 新型含能材料 1-氨基-1-(2,4-二硝基苯肼-基)-2,2-二硝基乙烯的结构特征与热行为研究. 2010 年火炸药技术学术研讨会. 桂林：西安近代化学研究所出版社，2010: 766-775
[292] Xu K Z, Song J R, Zhao F Q, et al. Non-isothermal decomposition kinetics, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of a novel high energy material: 1-Amino-1-methylamino-2, 2-dinitroethylene (AMFOX-7). J Chin Chem Soc, 2009, 56(3): 524-531
[293] Xu K Z, Zhao F Q, Wang F, et al. Structural charaterization and thermal properties of 1-amino-1-methylamino-2,2-dinitroethylene. Chin J Chem Phys, 2010, 23(3): 335-341
[294] Xu K Z, Ren X L, Song J R, et al. Thermal behavior of 2-(Dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane. Chin J Chem, 2009, 27(10):1907-1913
[295] Xu K Z, Zhao F Q, Song J R, et al. Non-isothermal decomposition kinetics of a new high-energy organic potassium salt:K(DNDZ). Bulletin of the Korean Chemical Society, 2009, 30(10): 2259-2264
[296] Shi Q, Tan Z C, Tong B, et al. Low-temperature heat capacity and standard molar enthalpy of formation of crystalline 2-pyridinealdoxime ($C_6H_6N_2O$). J Chem Thermodyn, 2007, 39(5): 817-821
[297] Liu B P, Tan Z C, Yu H G, et al. Thermodynamic properties of [$Ho_2(Ala)_4(H_2O)_8$]Cl_6(Ala=alanine). Acta Phys Chim Sin, 2003, 19(5): 445-454
[298] 陈学林，楚士晋，秦蛟，等. 含能材料导热系数及热扩散率的微热量热法测定. 含能材料，1995，3(1): 26-33
[299] Luba M, Pelt T, Griskey R. Correlating and predicting polymer thermal conductivities. J Appl Poly Sci, 1979, 23(1): 55-58

[300] Carslaw H S, Jaeger J C. Conduction of Heat in Solids. 2nd ed. Claredon: Oxford, 1959: 341-345
[301] 梁新刚，葛新石，张寅平，等. 测定生物软组织导热系数的微型热针. 科学通报，1991，(24): 1903-1905
[302] 陈则韶，葛新石，顾毓沁. 量热技术与热物性测定. 合肥：中国科学技术大学出版社，1990: 79-81
[303] 王琮玉，杨孟林，胡凌云. 有机醇类导热系数及液体的导热特征参数. 化学世界，1996，37(增刊): 153-155
[304] Wang C Y, Yang M L. A new calorimeter for measuring rapidly the thermal conductivity of liquids. Thermochim Acta, 1995, 255: 365-370
[305] 杨孟林，王琮玉，胡凌云，等. 导电液体 NaCl 和 H_2SO_4 水溶液导热系数的测定. 化学世界，1996，37(增刊): 151-152
[306] 王小芳，杨孟林，胡凌云，等. 丙酮-三氯甲烷二元混合体系导热系数的瞬时测定. 西北大学学报(自然科学版)，1997，27(3): 213-216
[307] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用 Ⅴ. 基于 Kooij 公式的理论和数值方法. 含能材料，2008，16(3): 290-308
[308] 胡荣祖，赵凤起，高红旭，等. 非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用 Ⅵ. 基于 van't Hoff-Ⅰ型公式的理论和数值方法. 火炸药学报，2008，31(4): 85-90
[309] Lee I, Finnegan S A. Prediction of shock response of pyrotechnic mixtures from thermal analysis. J Therm Anal, 1997, 50(5-6): 707-717
[310] 朱自强. 热自燃稳定理论及其应用. 化学通报，1964，11: 50-54
[311] Dubovik A V, Kozak G D, Aleshkina E A. Theoretical estimation of explosion hazard of NTO, FOX-7, TNAZ, and CL-20. New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice, Czech Republic: University of Pardubice, 2007: 484-495
[312] Hu R Z, Zhao F Q, Gao H X, et al. Analysis of overall standard deviation of thermal safety criteria for small-scale energetic materials. Chim J Energ Mater, 2011, 19(2): 132-137
[313] Muthurajan H, Ghee H A. Software for the computation of activation energy from differential scanning calorimetry and related safety parameters of high energetic materials. 11th Seminar of New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice, Czcch Republic: University of Pardubice, 2008: 156-164.
[314] 朱自强，胡荣祖. 肼氧混气热自燃条件的理论探讨. 浙江大学学报，1963，(3): 93-102
[315] 胡荣祖，松全才，谢俊杰，等. 三硝基甲烷热分解过渡到热爆炸的研究. 爆炸与冲击，1987，7(3): 217-222

附　　录

附录Ⅰ　习 题 答 案

第1章　微量热学基础

1-1[239]　五支温度计(TL,TB,TC,TN,T_R)探头有四支(TL,TB,TC,TN)安装在RD496L的炉体内,不能取出。另一支T_R供使用者自配Pt100铂电阻探头,测量使用者所关心的其他温度。

TL探头由两支Pt100铂电阻串联组成,置加热筒内,用于测量加热筒温度,实施炉体温度控制。该温度计有0.0001℃的分辨率,保证有±0.001℃的恒温控制能力。

TB探头置等温块中心,指示等温块温度。温度示值为0.001℃分辨,可稳定读取分辨温度的高低升降,但读数的准确性只能按A级Pt100型铂电阻精度来认定,也就是说允许误差肯定大于0.1℃,除非采取一些特别措施加以标定并进行修正。在测量系统中,TB温度代表试样温度,实际上,试样温度与等温块温度仍有微小差别:实验温度高于室温时,试样温度值平衡时仍要稍低于TB,在低温实验时则会稍高于TB,这个数据差可从P_1输出电势来判断。大体上,P_1每20～40μV的输出对应试样温度高于TB 0.001℃。

TC探头置炉盖内,测炉盖温度,实施炉盖温度控制。控制炉盖温度的目的在于用LN_2降温时防止炉盖温度过低,引起盖部结霜,影响实验正常进行。当室温波动较大时也可用盖温控制减少室温波动对基线的影响。它的控温稳定性在1×10^{-2}℃水平上。

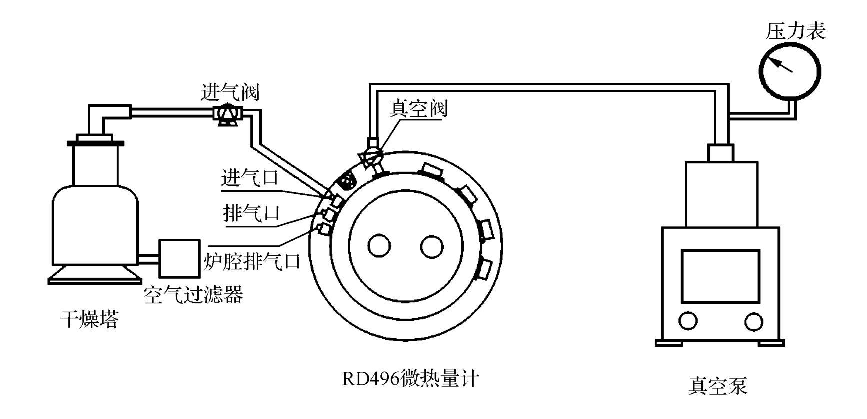
TN探头用作液氮液面传感器。设定TN温度高于−194℃时,会驱动外接液氮泵,向炉体供液氮,直至TN温度低于−195℃。在系统不使用液氮时,TN显示液氮腔内温度。

1-2[239]　净化炉腔气体时,炉体应处于非工作状态,未置样品池及连杆。测控仪总电源开关处于关闭状态,若未关闭,则加热电源开关要处于关闭状态。炉体不应在负温状态。量热通道端、排气口、炉腔排气口密封均应处于良好状态。

连接真空泵,连接干燥塔进气阀、空气过滤器。关闭进气阀,如图所示。

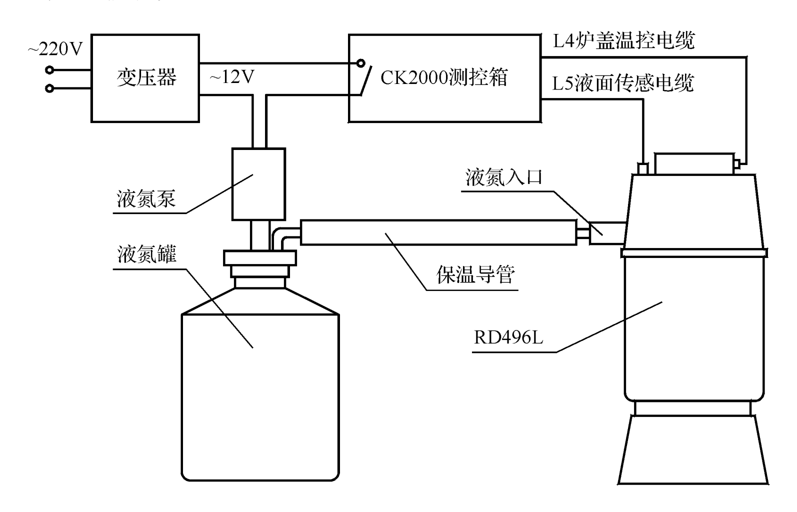
开真空泵,真空阀。降压到1kPa以下保持10min。关闭真空阀,缓慢打开进气阀,以1～2L·min^{-1}速度缓慢注入气体。炉内压力大体恢复后关闭进气阀再抽真空,重复此过程三次。完成后撤去真空泵、干燥器等。封闭“进气口”,真空阀处于打开状态。

变换炉腔气体时(如为提高仪器响应速度,以氦气为炉腔内气体),进气口连到气源上(须注意气源的压力、流量),其他操作类同净化炉腔气体。实验开始时,关闭真空阀,改由炉腔排气向外排放,进气口气体流量控制在:氮气15mL·min^{-1},氦气40mL·min^{-1}。在放入样品池时,打开量热通道端盖放入样品池,此时打开“排气口”,封闭“炉腔排气口”,并加大气流量:氮气0.5～1L·min^{-1},氦气1L·min^{-1}。样品池放入后恢复原来的低流量供气,并打开“炉腔排气口”,封闭“排气口”。



1-3[239]　负温区工作需注液氮降温。用CK2000测控箱控制液氮加入，采用YNB-4液氮泵连接方法。所用液氮罐容量应≮30L，口径≮50mm(以便泵进入)。

使用液氮时，为防炉盖结霜，置盖温30℃档位，如不能除霜，则用50℃档位。注意：测量过程中，不应改变炉盖温度，以免基线变化。



炉盖温度探测用分度号PT100铂电阻，炉盖加热电阻阻值为10Ω±20%，从低温插座引出。

使用液氮前应先将外保温层抽真空至1mmHg以下。

RD496L炉体的液氮消耗量为0.5～3kg/h(与实验温度有关)。炉体从室温开始降温到匀热块温度－180℃以下约耗液氮50kg。由于液氮耗量较大，应随时注意罐内液氮是否耗尽并及时更换新罐。输液导管采用保温导管，长度不宜超过1m。

注意：取、放样品池时，须防水气进入炉腔。

1-4[239]　(1)检查P_1、P_2无信号，还是P_1、P_2、$P_1—P_2$全无信号，当CK2000测控软件中量热通道设在$P_1—P_2$时(即默认状态时)，P_1、P_2无信号是正常的。

(2)在炉体上的CZ1测量1-3、2-5、6-9、8-10间的电阻，若阻值分别为50Ω、50Ω、12Ω、12Ω左右，则属正常。如不同，时断、时通或电阻正、反向测量均大于100Ω，则炉体需返修。

(3) 检查测量电缆的连接，是否有不良接触。

(4) 若电阻及连接均正常，则测控箱需返修。

1-5[240] $\Gamma = \dfrac{E_0}{I^2 R} = \dfrac{62.700\mu V}{(1.008 \times 10^{-3} A)^2 \times 1081.999\Omega} = 57.052\mu V \cdot mW^{-1}$

$$A = \frac{1}{\Gamma} = 17.53 mW \cdot mV^{-1}$$

1-6[240] $\Gamma = \dfrac{Q}{I^2 Rt} = \dfrac{152\ 563.6\mu V \cdot s}{(1.008 \times 10^{-3} A)^2 \times 1097.521\Omega \times 2400s} = 57.012\mu V \cdot mW^{-1}$

$$A = \frac{1}{\Gamma} = 17.54 mW \cdot mV^{-1}$$

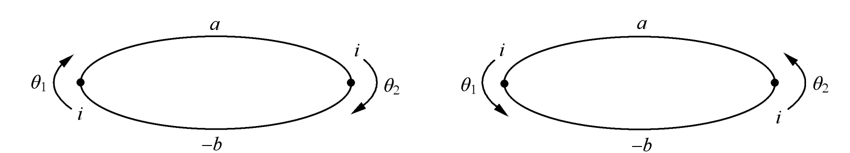
1-7 用电阻温度计进行量热测量时，若 R_1'、R_2'和 Q'为标定热量计的初、末期的电阻和放出的热量，R_1、R_2和 Q_x 为测定某一反应热时初、末期的电阻和放出的热量。则标定时，有：$\Delta T' = C\Delta R'$；测定时，有：$\Delta T = C\Delta R$。

考虑标定和测定在同一热量计内进行，Q 正比于 ΔT，于是有

$$\frac{Q_x}{Q'} = \frac{\Delta T}{\Delta T'} = \frac{C\Delta R}{C\Delta R'} = \frac{\Delta R}{\Delta R'}$$

$$Q_x = \frac{\Delta R}{\Delta R'} Q'$$

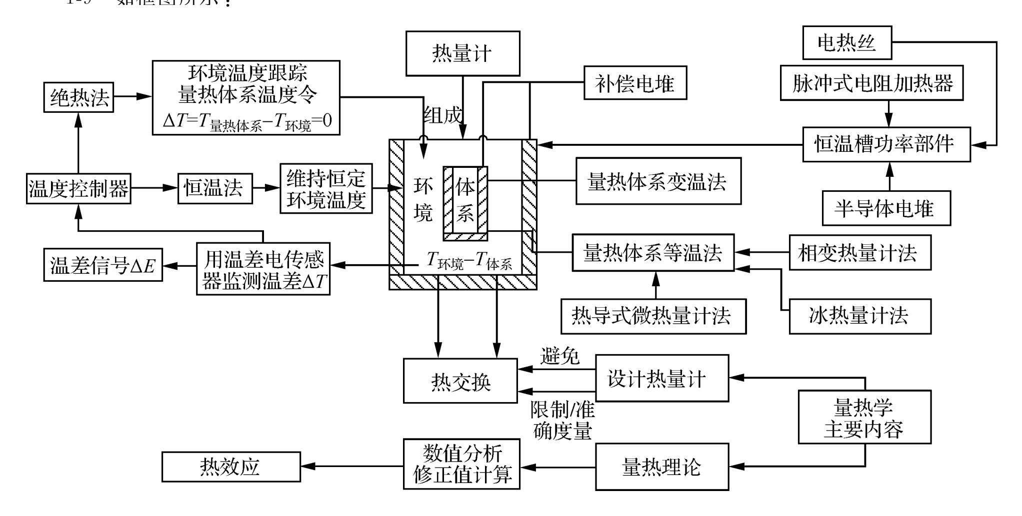
1-8



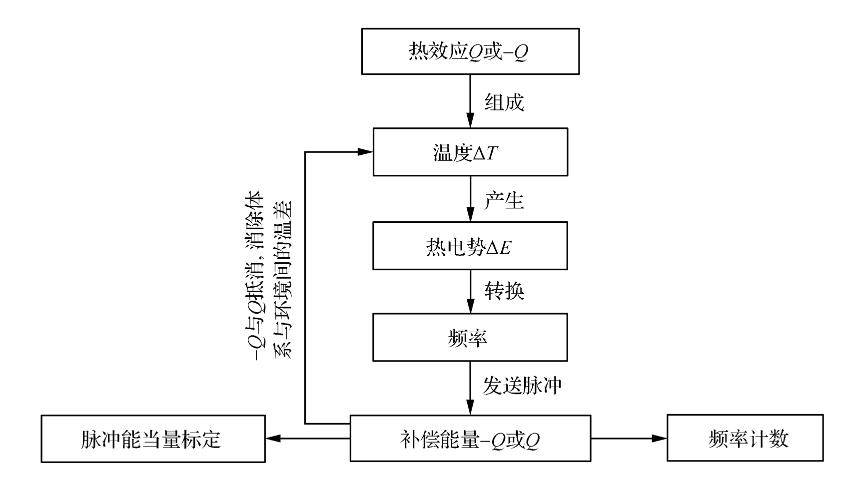
若 $\theta_1 > \theta_2$，则 θ_1 为热端，θ_2 为冷端；在 θ_2 处，电流 i 自 a 流向 b，规定电流离开的导体 a 为正，电流流向的导体 b 为负；热电势为 e_{ab}。

若 $\theta_2 > \theta_1$，则 θ_2 为热端，θ_1 为冷端；在 θ_1 处，电流方向倒转，电流 i 自 a 流向 b，同样 a 为正，b 为负；热电势为 e_{ab}。

1-9 如框图所示：

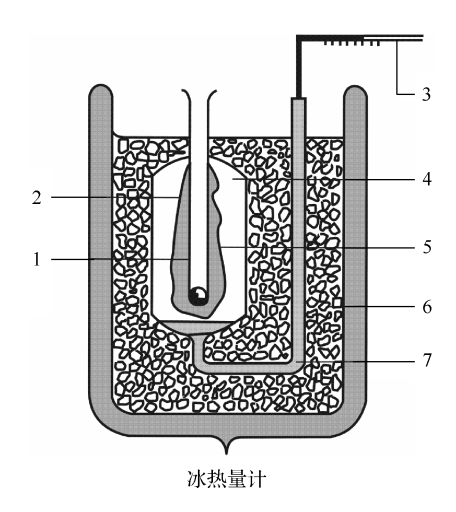


1-10　补偿是通过信息反馈完成的，如框图所示：



1-11　由于 $\frac{0.001℃}{0.0001℃}=\frac{25\mu V}{\Delta E}$，$\Delta E=2.5\mu V$，故应选分辨率为 $1\times10^{-6}V=1\mu V$ 的 6 位直流数字电压表。

1-12[3]



冰热量计

1.盛样容器；2.热量计容器；3.汞柱毛细管；4.水；5.冰；6.冰水混合物(恒温器)；7.水银

由
$$V_{0℃,ice}=1.0907cm^3\cdot g^{-1}$$
$$V_{0℃,water}=1.0001cm^3\cdot g^{-1}$$
知
$$\Delta V_{0℃,ice\to water}=V_{0℃,ice}-V_{0℃,water}=0.0906cm^3\cdot g^{-1}$$
据此，由
$$\frac{1g}{x\cdot g}=\frac{0.0906cm^3}{1cm^3}$$

知化学反应使冰-水混合体体积每减少 1cm^3，相当于融化冰量 $x = 11.04\text{g}$。于是，由冰受热融成水的融化热 $Q_{0℃,\text{ice}\to\text{water}} = -333.46\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 和体积减量 ΔV，推知冰热量计中进行反应的放热量

$$Q = (11.04\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})(333.46\text{J}\cdot\text{g}^{-1})(\Delta V\text{cm}^3) = 3681.4\Delta V\text{J}$$

由 $\rho_{0℃,\text{ice}} = 0.91674\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，$\rho_{0℃,\text{water}} = 0.99984\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$，$C_{0℃,\text{ice}} = -333.7\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$，知

$$\Delta\rho_{0℃,\text{ice}\to\text{water}} = \rho_{0℃,\text{ice}} - \rho_{0℃,\text{water}} = -0.0831\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$C_{0℃,\text{ice}}\cdot\Delta\rho_{0℃,\text{ice}\to\text{water}} = 333.7\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\times 0.0831\text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = 27.730\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$$

于是由

$$\frac{1\text{cm}^3}{\Delta V\text{cm}^3} = \frac{27.730\text{J}}{1\text{J}}$$

知 1J 热量使冰融成水的体积变化 $\Delta V = 0.036\,06\text{cm}^3$。

由

$$Q = c_\text{m}\cdot\Delta m_\text{ice}$$
$$\Delta m_\text{ice} = \Delta m_\text{water}$$
$$\Delta m_\text{ice} = \Delta V_\text{ice}\cdot\rho_\text{ice}$$
$$\Delta m_\text{water} = \Delta V_\text{water}\cdot\rho_\text{water}$$
$$\Delta V_\text{ice}\cdot\rho_\text{ice} = \Delta V_\text{water}\cdot\rho_\text{water}$$
$$\Delta V = \Delta V_\text{ice} - \Delta V_\text{water}$$

知

$$\Delta V = \Delta V_\text{ice}\left(1 - \frac{\rho_\text{ice}}{\rho_\text{water}}\right)$$
$$\Delta V_\text{ice} = \Delta m_\text{ice}/\rho_\text{ice}$$

得

$$\Delta V = \Delta m_\text{ice}\left(1 - \frac{\rho_\text{ice}}{\rho_\text{water}}\right)\Big/\rho_\text{ice}$$
$$\Delta m_\text{ice} = \Delta V\cdot\rho_\text{ice}\Big/\left(1 - \frac{\rho_\text{ice}}{\rho_\text{water}}\right)$$

于是有

$$Q = c_\text{m}\cdot\Delta V\cdot\rho_\text{ice}\Big/\left(1 - \frac{\rho_\text{ice}}{\rho_\text{water}}\right)$$

因

$$\Delta V = \Delta m_\text{Hg}/\rho_\text{Hg}$$

故

$$Q = c_\text{m}\cdot\Delta m_\text{Hg}\cdot\rho_\text{ice}\Big/\left[\rho_\text{Hg}\cdot\left(1 - \frac{\rho_\text{ice}}{\rho_\text{water}}\right)\right] = K\Delta m_\text{Hg}$$

此处

$$K = c_\text{m}\cdot\rho_\text{ice}\cdot\rho_\text{water}/[\rho_\text{Hg}\cdot(\rho_\text{water} - \rho_\text{ice})]$$

由

$$c_\text{m} = 333.7\text{J}\cdot\text{g}^{-1},\ \rho_\text{water} = 0.99984\text{g}\cdot\text{cm}^{-3},\ \rho_\text{ice} = 0.91674\text{g}\cdot\text{cm}^{-3},$$
$$\rho_\text{Hg} = 13.5951\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

得

$$K = 270.74\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$$

定义 $1/K$ 为冰热量计的灵敏度，得

$$\frac{1}{K} = \frac{\Delta m}{Q} = \frac{\rho_\text{Hg}\cdot(\rho_\text{water} - \rho_\text{ice})}{c_\text{m}\cdot\rho_\text{water}\cdot\rho_\text{ice}} = \frac{\rho_\text{Hg}}{c_\text{m}}\left(\frac{1}{\rho_\text{ice}} - \frac{1}{\rho_\text{water}}\right)$$

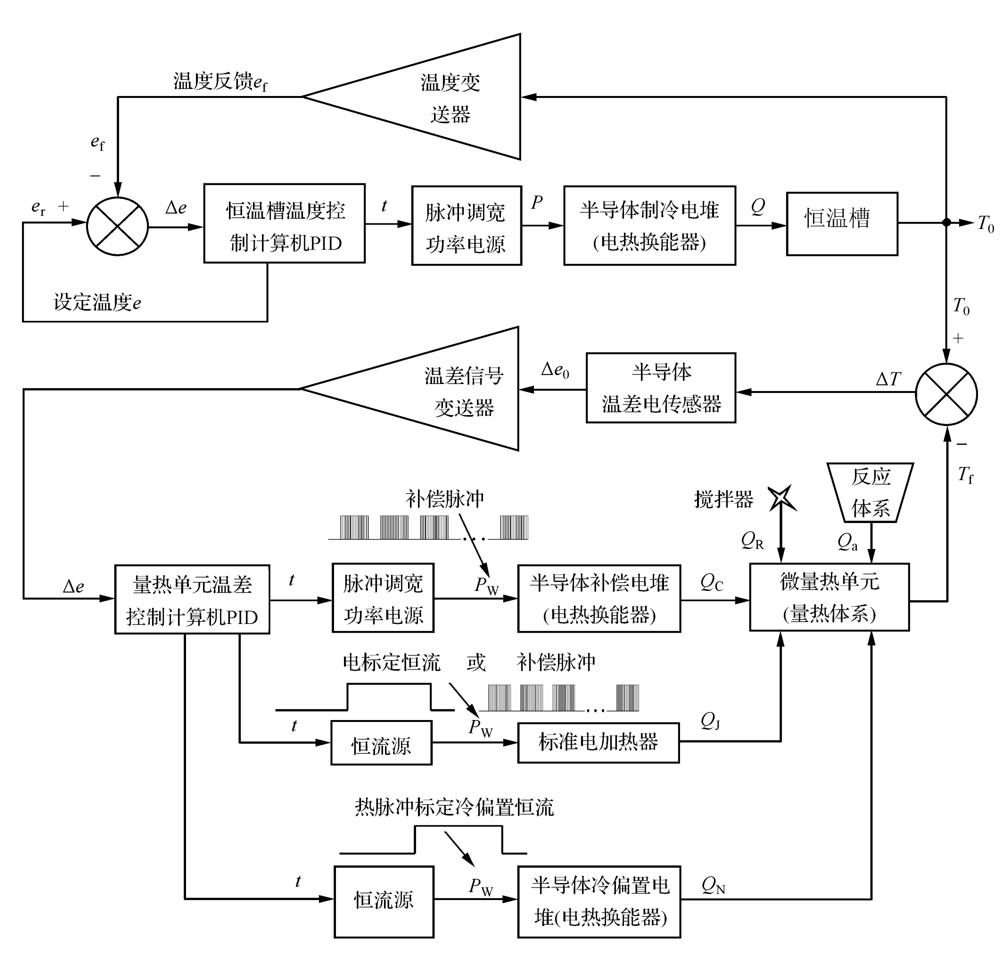
$$\frac{1}{K}=3.69\times10^{-3}\text{g(Hg)}\cdot\text{J}^{-1}$$

表明

$$\frac{1}{K}\propto(\rho_{\text{water}}-\rho_{\text{ice}})$$

$$\frac{1}{K}\propto\frac{1}{c_{\text{m}}}$$

1-13



第2章　基线移位后热动谱峰面积的计算方法

2-1[179,239]　基于：(1)等温反应时，$T=\text{const}$，

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_T=A\exp(-E/RT)f(\alpha)$$

$$G(\alpha)=A\exp(-E/RT)t$$

$$\alpha = \alpha(t)$$
$$\alpha = h[tA\exp(-E/RT)]$$

等速升温时，$\beta = \mathrm{const}$，

$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}(T - T_0)\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$$
$$G(\alpha) = \frac{A}{\beta}\int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$
$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$
$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta}\left[1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)f(\alpha)$$
$$\alpha = \alpha(T, t) = \alpha[T(t), t]$$
$$\alpha = h\left[\frac{A}{\beta}\int_0^T \exp(-E/RT)\mathrm{d}T\right]$$
$$\alpha = h\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^T \left[1 + \frac{E}{RT}\left(1 - \frac{T_0}{T}\right)\right]\exp(-E/RT)\mathrm{d}T$$

知反应速率 $\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}, \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)$、反应深度 ($\alpha$) 均是温度的函数；

(2) 物质的物理化学特征如比热容 ($C_\mathrm{p} = a + bT + cT^2 + dT^3 + eT^4 + fT^5$)，和热导率 $\left(\lambda = \frac{Q_\mathrm{s}\ln(r_2/r_1)}{2\pi l(T_1 - T_2)}\right)$，也是温度的函数；

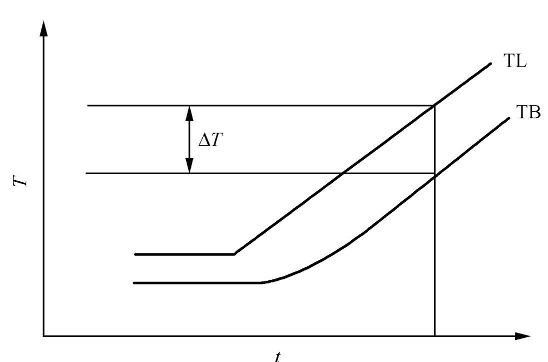
(3) 基线随实验环境温度波动而变化。

因此，在微量热实验中，精确控制实验温度和等速升温 $\left(\beta = \frac{T - T_0}{t}\right)$ 的线性 ($T = T_0 + \beta t$) 就显得十分重要。

2-2[239]　定义参考量热单元和测量量热单元中无热效应发生时的示差热电势与时间的关系曲线为热流曲线的基线。

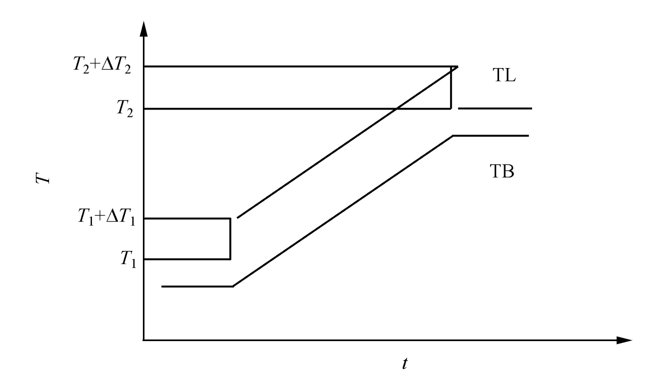
2-3[239]　影响热流曲线基线稳定性的因素：①热量计主体结构的性能；②温度控制器的精度；③室温的变化；④测控仪的控温稳定性；⑤量热单元与外界的连接方式。

2-4[239]　改变升温速率破坏了体系中温度的动平衡状态，造成基线波动，到新平衡状态重新建立，基线才恢复稳定，该过程是必不可少的。但是，在程控升温过程中被控制温度是 TL，TL 可以较快地进入线性升温状态，而真正需要线性升温的目标是试样温度，也就是 TB。在 TL 进入线性升温（或者退出升温改为恒温）时，TB 有一个明显的延迟，它需要足够的时间使 TB 也能线性升温，虽然仍会比 TL 低一个 ΔT 的温度，如下图所示：

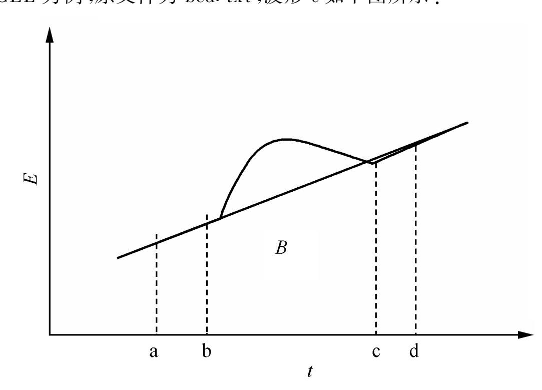


在 TB 从稳定到线性升温的过渡期，基线不可能进入稳定状态。减少这个过渡过程，缩短基线进入平稳的时间，可加快实验的进程。对 RD496 系列的热量计，这个惯性时间常数约为 0.7h。按 3～4 倍时间常数衡量，可省时 2～3h，这在很多情况下是很宝贵的。为此，在升温开始时将 TL 的起点温度 T_1 改为 $T_1+\Delta T$，终点温度 T_2 改为 $T_2+\Delta T$。当 TL 到达 $T_2+\Delta T$ 后即将 TL 设定到 T_2，这样就实现了 TB 迅速转入线性升温，到 T_2 后又迅速进入恒温。

ΔT 的大小正比于升温速率 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$：$\Delta T=\tau\times \mathrm{d}T/\mathrm{d}t$。式中，$\tau$ 为等温块响应 TL 变化的时间常数。无论是 τ 还是 ΔT 都可以在一次实验中得到。因为 $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ 是设定的已知量，ΔT 可从实验记录中确认。由此求得的 τ 可在以后不同升温速率时直接引用。不过 τ 并不完全是常数。对 τ 影响最大的是炉腔内气体种类。如果炉体内充氦气，τ 将大幅度减小。此外，温度对 τ 也有明显影响。为此在升温幅度较大时，起点的 ΔT 可按 T_1 时的 τ 设为 ΔT_1，终点时可按 T_2 时的 τ 设为 ΔT_2，这样，TB 的线性将会更好，如下图所示：



2-5[239]　以用 EXCEL 为例，原文件为 bcd.txt，波形 e 如下图所示：



先用 e(a)—e(b)及 e(c)—e(d)数据，确定基线 B：

在 bcd.txt 中截取 a 行到 d 行当数据，粘贴到 bcd.xls 表格中。将 C 列数据移到 M 列。在 O 列，填数字 1～(d－a＋1)。将 M 列、O 列中 1～(b－a＋1)行及(c－a＋1)到(d－a＋1)行数据，粘贴到 P、Q 列 1～(b－a＋d－c＋2)行。计算基线 B 数字 N 列：

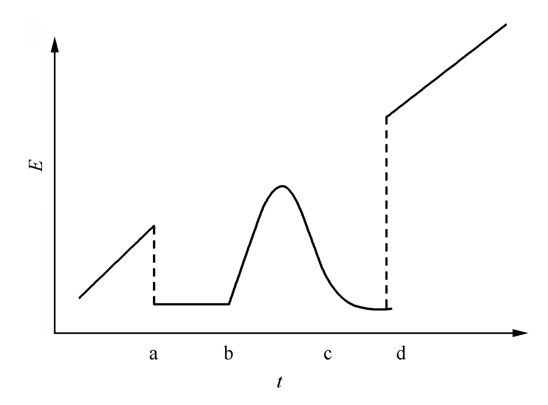
Ni＝TREND($P$1:P(b－a＋d－c＋2),$Q$1:$Q(b－a＋d－c＋2),i)

i＝{1:d－a＋1}

做基线修正　e′(t)＝ e(t)－B

即计算 Cn＝Mn－Nn

将 bcd.xls 中{A1:L(d－a＋1)} 填充到 bcd.txt,形成新的 bcd′.txt。用“CK2000 历史数据处理”打开时,可看到 P_1－P_2 波形已修正为下图所示波形:

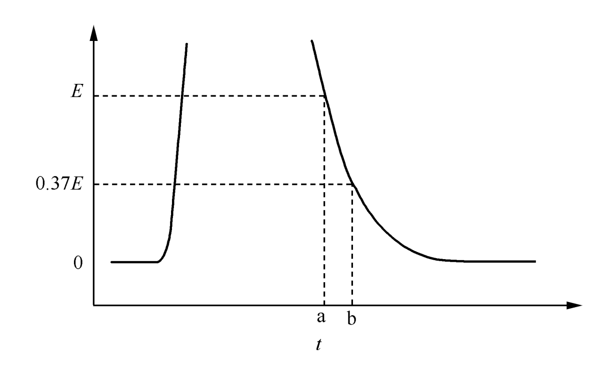


2-6[239] 由于热量计响应时间常数 τ 为 100s 左右,因此,对较快的反应过程,$E(t)$的变化跟不上反应中 $-\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ 的变化。

对 $E(t)$的 90% 幅度变化完成时间在 10τ 以上的情况,$E(t)$ 能体现反应中 $-\mathrm{d}H/\mathrm{d}t$ 的变化,可不考虑 $E(t)$的滞后。对 $E(t)$变化 50% 的时间已经接近或小于 τ 的情况,则不能用 $E(t)$曲线来进行反应的动力学分析。对 $E(t)$变化速率介于这两者之间的,则需对 $E(t)$作修正:视热量计测量堆响应过程是一个一阶惯性滞后过程。通过如图示曲线的处理、计算,得表达式:

$$E'(t) = E(t) + \tau(\mathrm{d}E/\mathrm{d}t)$$

式中,$\tau = b - a$。



用修正所得的 $E'(t)$进行动力学分析,可减少分析误差,提高分析的准确性。

2-7[241] $n_{1位} = \dfrac{E_0}{V_a}\dfrac{8}{a}\Delta t = \dfrac{660\mu\mathrm{V}}{1000\mu\mathrm{V}} \times \dfrac{8\,次(字)\cdot \mathrm{s}^{-1}}{1} \times 100\mathrm{s} = 528\,字$

$$n_{2位} = \frac{660\mu\mathrm{V}}{1000\mu\mathrm{V}} \times \frac{8\,次(字)\cdot \mathrm{s}^{-1}}{2} \times 100\mathrm{s} = 264\,字$$

$$n_{4位} = \frac{660\mu\mathrm{V}}{1000\mu\mathrm{V}} \times \frac{8\,次(字)\cdot \mathrm{s}^{-1}}{4} \times 100\mathrm{s} = 132\,字$$

$$n_{8位}=\frac{660\mu V}{1000\mu V}\times\frac{8次(字)\cdot s^{-1}}{8}\times 100s=66字$$

$$n_{80位}=\frac{660\mu V}{1000\mu V}\times\frac{8次(字)\cdot s^{-1}}{80}\times 100s=6.6字$$

2-8　$\tan\alpha=\frac{h_A}{t_A}=\frac{h}{t}=k$

$$S_\Delta=\frac{1}{2}t_A h_A=\frac{1}{2}t_A k t_A=\frac{1}{2}t_A^2 k=\int_0^{t_A} k t_A \mathrm{d}t_A=k\int_0^{t_A} t_A \mathrm{d}t_A=k\cdot\frac{t_A^2}{2}=\frac{1}{2}t_A^2 k=\int_0^t kt\mathrm{d}t$$

$$\widetilde{S}=S_{总}-S_\Delta=\int_0^t E(t)\mathrm{d}t-\int_0^t kt\mathrm{d}t=\int_0^t[E(t)-kt]\mathrm{d}t$$

$$S=\int_0^t E(t)\mathrm{d}t$$

$$\widetilde{S}=S-\frac{1}{2}kt\cdot t=S-\frac{1}{2}kt^2=\int_0^t E(t)\mathrm{d}t-\int_0^t kt\mathrm{d}t=\int_0^t[E(t)-kt]\mathrm{d}t$$

第3章　热导式微热量计性能及技术指标的检定方法

3-1[241]　定义式 $K[\mathrm{J}\cdot字^{-1}]=\frac{I^2R\Delta t}{n}$中的 K 称热量计的量热常数；

定义式 $A[\mathrm{mW}\cdot\mathrm{mV}^{-1}]=\frac{I^2R}{1000E_0}$中的 A 称热计量的热功率常数；

定义式 $\Gamma[\mathrm{mW}\cdot\mathrm{mV}^{-1}]=\frac{1}{A}$中的 Γ 称为热量计的灵敏度；

定义式 $\tau(s)=\frac{Kn'}{E_0A}$中的 τ 称热计量的时间常数；

3-2[239]　(1) 基线稳定性

基线稳定性表示仪器在没有信号情况下输出量的稳定性，即零点的稳定情况。零位的波动直接影响仪器最小分辨率，导致对精度的直接影响。RD496—2000 的基线在检定条件下满足 $|\Delta E_B|<|\pm 0.1\mu V|/4h$ 的变化，相当于$\pm 1.5\mu W$ 的稳定性。假设出峰时间 $\Delta t=1000s$，则 ΔE_B 单方向漂移 $\delta_Q<1/2\times\Delta t\times|\Delta E_B/S|\approx 0.7mJ$。

(2) 标定电源精度

热量计的量热值是通过标准物质或电能来传递的，因此被测热值数据的准确性与仪器精度直接相关。标定电源是仪器的一个重要组成部分，其精度是仪器精度的重要组成。在 RD496—2000 中，标定电源通过 Joule 效应，在 Joule 池中将电能转化成热能，供仪器测量校验、核实。电能数据通过仪器自身测量加到 Joule 池电阻上的电压 V_B 和电流 I_B，按式 $W_B=V_B\times I_B$ 计算确定。

(3) 仪器的复现性

仪器的复现性是表征仪器精密程度的重要性能。对于一个固定的热量值，在多次测量中显示测量数据的一致性非常重要。如果测试数据一致性较好，即使有一定误差，也属于系统误差，可通过检定加以修正。而复现性差，每次数据的差别不可能通过检定来排除。

注意：实验条件下的复现性不一定能达到检定条件下的复现性指标，必须校验实际使用条件下仪器的复现性，才能确保测试结果的准确性。

(4) 热电势测量的线性度及精度

热电势测量是通过极为精密的放大器及 24 位 A/D 变换器进行的。测量误差在 10^{-5}，甚至更小的程度上，已不影响测试精度值。

(5) 时间

热量是通过对功率按时间积分获得，而时间精度在 1×10^{-4}的水平上，已不影响测量的精度。

3-3[239] 实验过程中打开CK2000热量计主控软件时，软件会自动生成一个以当时的年月日时分秒为文件的.txt文件。实验时所测数据以每秒为一组，顺序存入该文件的各行中。该文件保存在C：/热量计目录中。在该文件没有被重命名、移动之前可在此找到。

文件中第 n 行是实验中第 n 秒的全部测量结果，分栏保存在此，依次是：测量堆输出 P_1（mV）、参考堆输出 P_2（mV）、示差输出 P_1-P_2（mV）、加热筒温度 T_L（℃）、加热电流 I_L（mA）、炉盖加热电流 I_c（mA）、标定电源输出功率 W_B（mW）、标定电源输出电流 I_B（mA）、等温块温度 T_B（℃）、炉盖温度 T_c（℃）、辅助测温探头所测室温 T_R（℃），共12栏。

3-4[239] 先打开“CK2000历史数据处理”软件。若实验正在进行，即主控软件正在运行，则宜先将其最小化。软件打开后显示屏界面上部是曲线显示区；下部左侧是曲线显示的操作和测量数据的显示；下部中间是记录数据的处理操作部分；下部右侧是历史记录的选取和读入及标尺显示操作。

软件打开后先要点击“历史记录路径”图标，选取待处理文件。再点击“读取历史记录”图标，读入待处理文件，供进一步观察或处理。在处理正在进行测试的数据时，点击该读取键可刷新待处理文件内容，实验中最新的数据被补充到已打开的界面上。

标尺A、B用鼠标拖动。A标尺位置视为被处理数据的起始点，B标尺位置视为被处理数据的终点。A～B之间的数据视为处理对象，B标尺同时选取了被显示数据的“当前值”，这些数值都是B标尺所在时刻各项的数据。

曲线显示界面的操作与主控软件类同。

3-5[239] 先在“CK2000历史数据处理”上确定需要处理的部分为时间a到时间b，打开abc.txt复制其中a行到b行的内容(a到b不能大于65000s，否则须分段处理)粘贴到一个新的abc.xls上。在abc.txt的I列数据是TB在a～b秒间的温度值，将I列数据移动到空白的M列上。重新计算I列上的数据：

In＝＄M＄n＋273.15　　（In为I列n行的数据）

C列的数据是实验中热电势的数据。将C列数据移动到表格上空白的N列上。根据已知的试样物质的量 m(mol)，已知的仪器灵敏度 Γ(μV·mW^{-1})，计算 n 时间单位物质放热功率 Wn，放入表格Cn处：

Cn＝Wn＝＄N＄n/(Γ×m)

复制abc.xls中{A1：L(b－a＋1)}内容，覆盖到abc.txt的a到b行位置，形成abc′.txt，用“CK2000历史数据处理”打开abc′.txt，此时在a与b段上P1-P2波形已是单位物质量的发热功率(W·mol^{-1})，TB数据是当时的绝对温度。如以此计算单位物质的反应热，处理时灵敏度 Γ 应设为1(μV·mW^{-1})，热量为J·mol^{-1}。

3-6[241]

序号	W/mW	E_0/μV	Γ/(μV·mW^{-1})	A/(10^6J·μV^{-1}·s^{-1})
1	0.1376	23.6	171.5	5.831
2	0.8216	140.4	170.9	5.851
3	3.989	683.6	171.4	5.834
4	4.854	832.1	171.4	5.834
5	6.852	1174.2	170.9	5.851
6	10.426	1782	170.9	5.851
		平均值	171.2±0.2	5.842±0.008

注：$\Gamma = E_0/W$；$A = 1/\Gamma$；不确定度：$2x\sigma_{n(n-1)}$。

3-7[241]

序号	$S/(\mu V \cdot s)$	Q/J	$A \cdot 10^6/(J \cdot \mu V^{-1} \cdot s^{-1})$
1	137221	0.858	6.253
2	140485	0.8585	6.111
3	140349	0.8585	6.117
4	139726	0.8583	6.143
5	138979	0.8583	6.176
6	138231	0.8584	6.210
		平均值	6.168±0.046

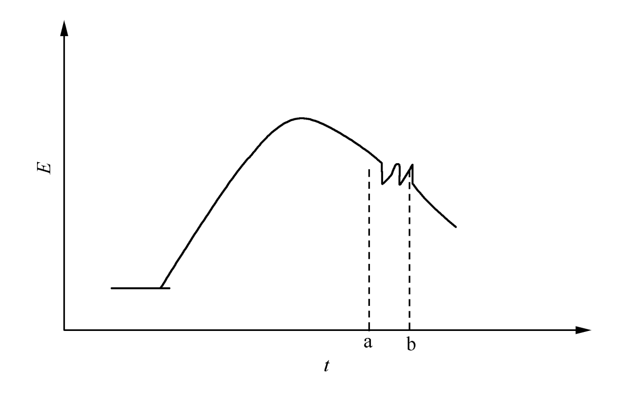
注：$A = Q/S$；不确定度：$2x\sigma_{n(n-1)}$。

3-8[239] 排除干扰的方法是 $E(t)$的 a～b 段用一直线替代。在 $E(t)$波形干扰前取一点 a，在干扰后取一点 b。a、b 点都以接近干扰段为宜，如下图所示。将文本文件转成 .xls 文件后重新计算 C 列中 a+1 格到 b−1 数据：

$Ci = Ca + (C_b - C_a)/(b - a) \times (i - a)$

$i = \{a+1; b-1\}$

将修改后的 .xls 文件恢复成 .txt，文件即得 a～b 段无干扰波形。



3-9[241]

$$V_{mm, V_R=1mV} = \frac{\text{放大器量程 } V_a/\mu V}{\text{放大器输出量程 } V_{\text{输出}}/mV} \times \frac{\text{记录器量程 } V_R/mV}{\text{记录纸宽度 } B_R/mm}$$

$$= \frac{10\mu V}{10mV} \times \frac{1mV}{250mm} = 0.004\mu V \cdot mm^{-1}$$

$$V_{mm, V_R=2.5mV} = \frac{10\mu V}{10mV} \times \frac{2.5mV}{250mm} = 0.01\mu V \cdot mm^{-1}$$

$$V_{mm, V_R=5mV} = \frac{10\mu V}{10mV} \times \frac{5mV}{250mm} = 0.02\mu V \cdot mm^{-1}$$

$$V_{mm, V_R=10mV} = \frac{10\mu V}{10mV} \times \frac{10mV}{250mm} = 0.04\mu V \cdot mm^{-1}$$

$$V_{mm, V_R=100mV} = \frac{10\mu V}{10mV} \times \frac{100mV}{250mm} = 0.4\mu V \cdot mm^{-1}$$

3-10 测温敏感元件为一级铂电阻。24℃、23℃、22℃、21℃时阻值分别为 109.49 Ω、109.10 Ω、108.70、

108.31 Ω。温度变化 1℃、0.1℃、0.001℃、0.0001℃ 时阻值变化分别为 0.39Ω、0.039Ω、0.0039Ω、0.00039Ω、0.000039Ω。测温单元显示(22±0.0001)℃时,阻值应为(108.70±0.000039)Ω=108.700039Ω,系 9 位数,因第 1 位为 1,故检定测温单元选 8 $\frac{1}{2}$ 位数字表。

3-11　由 $\frac{496}{372}=\frac{(63.994\pm0.042)}{S_{372}}$,得 $S_{372}=(47.996\pm0.003)\ \mu V\cdot mW^{-1}$。

第 4 章　量热系统可靠性(准确度和精密度)的检验方法

4-1[239]　试样系光谱纯 KCl,500℃焙烧 4h,研细后备用。溶剂为去离子水,电导率$<4\times10^{-5}\Omega^{-1}$。用图示标准池,内衬玻璃管,注水约 5mL。安瓶内置(10±0.001)mg KCl,参考池内不置 KCl,调整推杆行程长度,以便顺利打破安瓶。

打开电脑,启动 CK2000 主控软件、CK2000 测控箱。设置:恒温控制温度(在温度一栏填入 25.00℃,时间间隔空白),设置 P、I 调节参数(一般 $P=1$,$I=200$). 打开加热电源,开始恒温控制,设置标定参数,选取"化学标定",依据 KCl 质量(m)及其溶解热 $-235.86\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,计算放热量 Q(mJ),填入"化学热量"格。设置量热开始阈值:0.015mV,填入"化学标定开始"格。设置量热结束阈值 0.010mV,填入"化学标定结束"格,如对精度很关注,可选更小阈值,或到后处理中再处理。恒温 4h 后放入样品池及参考池。等待基线回复平稳,一般需 2h 左右。如 2h 后基线仍明显不稳,说明放入试样时可能发生问题,可取出样品池、参考池查验、排除问题后再次放入。

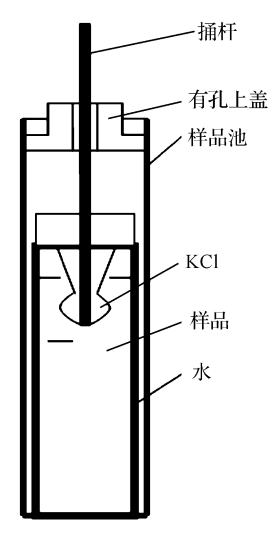
基线平稳后进行基线修正。打开基线栏,设"基线测量时间",设 500s,点击基线测量,点亮基线修正。适当调节波形图的量程、时间,可看到基线平直出现在"0"线附近。

点击"标定开始"后将参考池、样品池推杆推下,打破安瓶使 KCl 落入水中,反应开始。可看到 P_1-P_2 曲线迅速下降,峰值达 −2mV 左右。

当热电势回到 −0.010mV 以上时标定结束。S 值显示在标定菜单的 S 格中。点击"送 S 到量热",S 值转移到量热菜单的 S 输入格内。

取出样品池、参考池,结束本次标定,准备下次实验。

在实际使用中会进行多次标定,用平均值作仪器灵敏度。同时计算这些数据的标准偏差,为标定的准确性提供依据。



4-2[242]　(1)

序号	HCl/mmol	Q/J	$-\Delta H$/(kJ · mol^{-1})
1	0.03998	1.897	47.45
2	0.04034	1.914	47.45
3	0.03866	1.83	47.42
4	0.03866	1.882	48.68
5	0.0382	1.812	47.43
6	0.04035	1.914	47.43
7	0.04402	2.008	45.62
	平均值	1.894	47.35±0.68

(2)

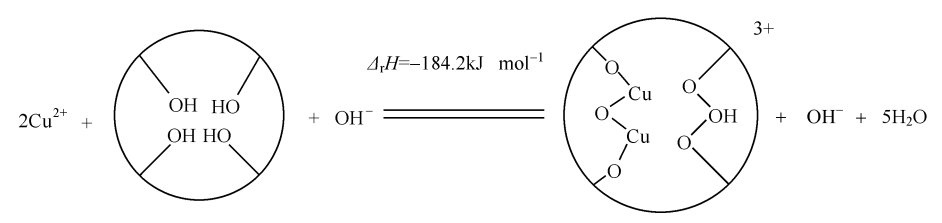
$$\begin{array}{c}CH_2OH\\NH_2\!-\!C\!-\!CH_2OH\\CH_2OH\end{array} + HCl \xrightarrow{\Delta_r H=-(47.35\pm0.68)kJ\cdot mol^{-1}} \begin{array}{c}CH_2OH\\NH_3^+\!-\!C\!-\!CH_2OH\\CH_2OH\end{array}$$

4-3[242]

序号	HCl/mmol	Q/J	$-\Delta H$/(kJ · mol^{-1})
1	0.04365	2.056	47.10
2	0.04497	2.119	47.12
3	0.04443	2.093	47.11
4	0.04247	2.001	47.12
5	0.04399	2.072	47.11
6	0.04578	2.157	47.12
7	0.04553	2.145	4711
		平均值	47.11±0.01

4-4[242]　(1) $\Delta H=-184.2$kJ · mol^{-1} 比 -17.57kJ · mol^{-1}和 -23.85kJ · mol^{-1}大一个数量级，推测形成 βCD 与 Cu(Ⅱ)包结物的主要作用力是 Cu—O 桥化学键而不是氢键和范德华力。

(2)



4-5[243]

	丹参醌Ⅱ-A			丹参醌Ⅱ-B			红根草邻醌		
	T_m/K	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔS_m/(J·g^{-1}·K^{-1})	T_m/K	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔS_m/(J·g^{-1}·K^{-1})	T_m/K	ΔH_m/(J·g^{-1})	ΔS_m/(J·g^{-1}·K^{-1})
	486.8	102.6	0.211	479.3	78.4	0.164	369.6	78.7	0.213
	486.8	104.6	0.215	480.5	73.6	0.154	369.0	77.4	0.210
	487.3	103.8	0.213	478.7	74.6	0.156	369.0	77.7	0.211
	486.8	103.5	0.213	479.3	78.6	0.164	369.0	78.0	0.211
	486.8	103.2	0.212	480.5	77.3	0.161	369.6	77.8	0.211
平均值	486.9±0.1	103.5±0.7	0.213±0.001	479.7±0.4	76.5±1.0	0.160±0.002	369.2±0.2	77.9±0.2	0.211±0.001

4-6[244] 为得到较精确的 TNT 熔融焓和熔融熵，按定量热分析原理，选熔点相近而熔融焓已知的萘作标样，通过下式：

$$\Delta H_{待测样} = \frac{\Delta H_{标样} \cdot \sum_{i=1}^{n} (S/W)_{待测样}}{\sum_{i=1}^{n} (S/W)_{标样}}$$

由熔融峰面积求 TNT 的熔融焓，再由其熔点值计算熔融熵，其结果为

$$\Delta H_{熔} = \frac{146.7 \times 445.04}{673.24} \mathrm{J \cdot g^{-1}} = 97 \mathrm{J \cdot g^{-1}}$$

$$\Delta S_{熔} = \frac{22.05 \times 1000}{(80.1 + 273.15)} \mathrm{J \cdot K^{-1} mol^{-1}} = 62.34 \mathrm{J \cdot K^{-1} mol^{-1}}$$

4-7[245] 经计算核实，认为表中所得标样的 $\Delta H_{标样}$ 实测值和待测样的 $\Delta H_{待测样}$ 和 ΔS 值均正确、可信。

4-8[246] 将已知值：m_2、$\overline{S_2}$、$C_{p,2}$、m_1、$\overline{S_1}$，代入双重比较法公式

$$C_{p,1} = \frac{(\overline{S_1} - \overline{S_0}) m_2 C_{p,2}}{(\overline{S_2} - \overline{S_0}) m_1}$$

得下表中所示 $C_{p,1}$ 值：

序号	物质名称	标样质量 m_2/g	积分数 S_2/字 平行数据 S_2	$\overline{S_2}$	C_p/(J·K^{-1}·g^{-1}) 实测值 $C_{p,1}$	文献值 $C_{p,2}$
1	空池	0	293；293；296；291	293.3		
2	α-Al_2O_3	8.7956	1008；1056；1051；1059	1044	0.7778	0.7745
3	苯甲酸	3.7750	637；622；631；635	631.3	1.247	1.253
4	正庚烷	3.4293	1262；1283；1275	1273	2.240	2.242
5	二次蒸馏水	8.7956	7267；7123；7207	7199	4.179	4.180

序号	待测物	试样量 m_1/g	积分数 $\overline{S_1}$ /字	C_p/(J·K^{-1}·g^{-1})		
				以 α-Al_2O_3 标定时	以苯甲酸标定时	二者平均值
1	复合推进剂	8.7956	1813	1.220	1.228	1.224
2	推进剂-7	8.2660	1941	1.377	1.383	1.380
3	双芳-3	8.7956	2386	1.551	1.559	1.555
4	阻燃包覆层 84-up-47	6.3724	1567	1.487	1.493	1.490
5	阻燃包覆层 84-up-61	8.1782	1828	1.321	1.321	1.323
6	波形药	5.5923	696.5	0.9016	0.9056	0.9036
7	8321	5.2633	661.3	0.9239	0.9279	0.9259
8	8701	5.1303	708.0	0.9949	0.9983	0.9966
9	2761-2	5.1792	592.7	0.8714	0.8752	0.8733
10	8021	5.0471	579.3	0.8807	0.8845	0.8826
11	PL-4	5.5136	834.3	1.041	1.046	1.044

4-9[246]　若热解反应为

$$C_4H_4N_4O_6 \xlongequal{\Delta H_d} 2N_2O(g) + 2H_2O(g) + 2CO(g) + 2C$$

则

$$\begin{aligned}\Delta H_d =& 2\Delta_f H_m^\ominus(N_2O, g, 298.15K) + 2\Delta_f H_m^\ominus(H_2O, g, 298.15K)\\ &+ 2\Delta_f H_m^\ominus(CO, g, 298.15K) - \Delta_f H_m^\ominus(C_4H_4N_4O_6, s, 298.15K)\\ =& [2\times 82.0 + 2\times(-241.82) + 2\times(-110.52) - (-180.7)]\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\\ =& -359.98\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}\end{aligned}$$

此值接近实测值 $\Delta H_d = -369.9\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，折射推测的热解反应式在很大程度上是可信的。

4-10　由表中数据得：$\Delta_{sol}H_m^\ominus = (17.238\pm 0.048)\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，据此知量热准确度：$\frac{17.241-17.238}{17.241} = 0.02\%$，量热精密度：$\pm 0.048\ \mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$。

第 5 章　化学反应热动力学的基础理论

5-1　研究热焓变化动态过程的学科称为热动力学。化学动力学与化学热力学相结合形成的一门新的物理化学边缘科学称化学反应热动力学。根据热产生函数 $W(t)$：$W(t) = \mathrm{d}Q(t)/\mathrm{d}t$ 获取化学热力学和动力学信息的方法称热动力学研究法。

5-2[247]　将原始数据 $(\mathrm{d}H/\mathrm{d}t)_i$，$(H/H_0)_i$，$i=1,2,3,\cdots,L$ 代入方程

$$\ln\left[\frac{1}{H_0}\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i\right] = \ln k + n\ln\left[1-\left(\frac{H}{H_0}\right)_i\right],\quad i = 1,2,\cdots,L$$

得：

T/K	n	ln k	r
323.15	1.390	−10.212	0.9999
328.15	1.317	−9.892	0.9988
333.15	1.389	−9.556	0.9987
338.15	1.289	−9.394	0.9891
平均值	1.346		

由 $\ln k-\dfrac{1}{T}$ 关系式

$$\ln k=\ln A-\frac{E}{RT}$$

得

$$E=50.80\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}},\quad A=10^{4.78}\ \mathrm{s^{-1}}$$

由热力学关系式：

$$\Delta G^{\neq}=RT\ln\frac{RT}{Nhk}$$

$$\ln\frac{k}{T}=\frac{-\Delta H^{\neq}}{RT}+\frac{\Delta S^{\neq}}{R}+\ln\frac{k_{\mathrm{B}}}{h}$$

得反应热动力学参数：

T/K	$\Delta G^{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta H^{\neq}$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta S^{\neq}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})
323.15	391.37	142.29	−770.79
328.15	396.59	144.50	−768.23
333.15	401.74	146.69	−765.56
338.15	407.36	148.88	−764.38

$\Delta G^{\neq}>0$，表明该反应须在加热条件下才能进行．

5-3[247]　(1) 将表列数据代入方程：

$$\begin{aligned}3\Delta_{\mathrm{f}}H_m(\mathrm{MgB_2,s},T)=&4\left[\Delta_{\mathrm{f}}H_m^{\ominus}(\mathrm{B,s},298.15K)+\int_{298.15}^{T}C_{\mathrm{p}}(\mathrm{B})\mathrm{d}T\right]\\&+3\left[\Delta_{\mathrm{f}}H_m^{\ominus}(\mathrm{Mg(OH)_2,s},298.15\mathrm{K})+\int_{298.15}^{T}C_{\mathrm{p}}(\mathrm{Mg(OH)_2})\mathrm{d}T\right]\\&+\left[\Delta_{\mathrm{f}}H_m^{\ominus}(\mathrm{B_2H_6,g},298.15\mathrm{K})+\int_{298.15}^{T}C_{\mathrm{p}}(\mathrm{B_2H_6})\mathrm{d}T\right]-\Delta_{\mathrm{r}}H_m\\&-6\left[\Delta_{\mathrm{f}}H_m^{\ominus}(\mathrm{H_2O,l},298.15\mathrm{K})+\int_{298.15}^{T}C_{\mathrm{p}}(\mathrm{H_2O})\mathrm{d}T\right]\end{aligned}$$

得

$$\Delta_{\mathrm{f}}H_m(\mathrm{MgB_2,s},323.15\mathrm{K})=-238.96\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_{\mathrm{f}}H_m(\mathrm{MgB_2,s},328.15\mathrm{K})=-237.73\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$$

$$\Delta_f H_m(MgB_2, s, 333.15K) = -236.50kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m(MgB_2, s, 338.15K) = -234.30kJ \cdot mol^{-1}$$

(2) 由(1)结果外推，得

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(MgB_2, s, 298.15K) = -245.11kJ \cdot mol^{-1}$$

5-4[248]　依据1a、1b、2a和2b在不同温度和不同溶剂中的溶解反应热效应值，由溶解热效应(Q)对溶质量(a)作图，得溶解过程的热化学方程、摩尔溶解焓($\Delta_{diss}H_m$)和微分溶解焓($\Delta_{dif}H_m$)：

溶质	溶剂	T/K	$\Delta_{diss}H_m$ /(kJ·mol^{-1})	$\Delta_{dif}H_m$ /(kJ·mol^{-1})	热化学方程	r
1a	水	298.15	42.92	42.2	$Q=-42171a$	0.998
		303.15	43.16	43.01	$Q=-43012a$	0.995
		308.15	43.20	43.45	$Q=-43451a$	0.996
		313.15	43.30	43.55	$Q=-43554a$	0.996
	NMP	298.15	10.86	12.78	$Q=-12778a$	0.999
		303.15	11.10	13.10	$Q=-13102a$	0.995
		308.15	11.20	13.14	$Q=-13139a$	0.996
1b	水	298.15	33.89	36.63	$Q=-36632a$	0.996
		303.15	34.94	36.91	$Q=-36910a$	0.999
		308.15	35.85	36.94	$Q=-36942a$	0.996
		313.15	35.77	37.89	$Q=-37891a$	0.997
2b	NMP	298.15	−16.78	−15.34	$Q=15340a$	0.995
		303.15	−16.39	−15.36	$Q=15355a$	0.997
		308.15	−15.82	−15.27	$Q=15268a$	0.996
		313.15	−14.83	−14.64	$Q=14636a$	0.998

5-5[248]　溶解过程动力学数据经方程(1)回归，得溶解过程的速率常数k、反应级数n、相关系数r和溶解过程热动力学方程．根据溶质在溶剂中溶解的热动力学方程，对不同温度下含能离子盐溶解过程的$\ln k$对$1/T$作图，进行拟合．由不同T下的k经Arrhenius方程(2)，可求出反应的表观活化能E和指前因子A．

$$\ln\left[\frac{1}{H_\infty}\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\right] = \ln k + n\ln\left[1-\left(\frac{H}{H_\infty}\right)_i\right],\quad i=1,2,\cdots,L \tag{1}$$

$$\ln k = \ln A - \left[\frac{E}{RT}\right] \tag{2}$$

结果如下表所示：

溶质	溶剂	T/K	In(k/s^{-1})	r	n	动力学方程	活化能 E/(kJ · mol^{-1})	指前因子 A/s^{-1}
1a	水	298.15	−8.4711	0.9996	1.0390	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.68}(1-\alpha)^{1.04}$	4.41	$10^{-2.91}$
		303.15	−8.4409	0.9995	0.9896	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.67}(1-\alpha)^{0.99}$		
		308.15	−8.4132	0.9996	1.0023	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.65}(1-\alpha)^{1.00}$		
		313.15	−8.3857	0.9997	1.0612	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.64}(1-\alpha)^{1.06}$		
	NMP	298.15	−8.4442	0.9997	0.9314	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.67}(1-\alpha)^{0.93}$	5.22	$10^{-2.75}$
		303.15	−8.4164	0.9996	0.9518	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.66}(1-\alpha)^{0.95}$		
		308.15	−8.3812	0.9996	0.9352	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.64}(1-\alpha)^{0.94}$		
		313.15	−8.3509	0.9998	0.9316	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.63}(1-\alpha)^{0.93}$		
1b	水	298.15	−8.6372	0.9997	0.9635	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.75}(1-\alpha)^{0.96}$	5.01	$10^{-2.87}$
		303.15	−8.6013	0.9995	1.0021	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.73}(1-\alpha)^{1.00}$		
		308.15	−8.5698	0.9996	0.9812	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.72}(1-\alpha)^{0.98}$		
		313.15	−8.5401	0.9995	0.9713	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.71}(1-\alpha)^{0.97}$		
2b	NMP	298.15	−8.6324	0.9998	1.0096	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.75}(1-\alpha)^{1.01}$	14.13	$10^{-1.27}$
		303.15	−8.5380	0.9997	1.0623	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.71}(1-\alpha)^{1.06}$		
		308.15	−8.4464	0.9997	0.9557	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.67}(1-\alpha)^{0.96}$		
		313.15	−8.3595	0.9996	1.0572	$\frac{d\alpha}{dt}=10^{-3.63}(1-\alpha)^{1.06}$		

5-6[248]　(1)由 Kissinger 法[方程(1)]和 Ozawa 法[方程(2)]计算 E_k、A_k、E_0，由方程(3)～(5)计算热分解反应的活化熵($\Delta S^{\neq}$)、活化焓($\Delta H^{\neq}$)、活化 Gibbs 自由能($\Delta G^{\neq}$)值。

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)=\ln\frac{AR}{E}-\frac{E}{R}\frac{1}{T_{pi}},\quad i=1,2,3,4 \tag{1}$$

$$\lg\beta_i=\lg\left(\frac{AE}{RG(\alpha)}\right)-2.315-0.4567\frac{E}{RT_i},\quad i=1,2,3,4 \tag{2}$$

$$A_k=(k_B T_{p0}/h)\,e^{\Delta S^{\neq}/R} \tag{3}$$

$$\Delta H^{\neq}=E_k-RT_{p0} \tag{4}$$

$$\Delta G^{\neq}=\Delta H^{\neq}-T_{p0}\Delta S^{\neq} \tag{5}$$

结果如下表所示：

样品	Kissinger 法			Ozawa 法		T_{p0}/K	T_{p0}时热力学参数		
	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r_k	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o		$\Delta S^{\neq}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	$\Delta H^{\neq}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta G^{\neq}$/(kJ·mol^{-1})
1a	130.80	11.38	0.9947	131.66	0.9953	445.53	−38.71	127.10	144.34
1b	133.77	14.58	0.9984	133.41	0.9986	379.45	23.88	130.62	121.55
2a	137.20	10.03	0.9938	138.78	0.9945	508.41	−65.65	132.97	166.35
2b	165.57	16.26	0.9999	164.39	0.9999	425.46	55.10	162.03	138.59

(2) 以等速升温速率(β)条件下试样放热分解反应热流曲线前缘上斜率最大点的切线与外延基线的交点所对应的温度为 T_e(onset 温度)定为该实验条件下试样的分解温度，以 $\beta\to 0$ 的 T_e 值(T_{e0})视为试样的自加速分解温度 T_{SADT}.

将表中数据：β、T_{ei}、T_{pi}，$i=1,2,3,4$ 代入式(6)(式中 d 和 e 为系数)，得样品的自加速分解温度 T_{SADT}($T_{SADT}=T_{e0}$)和 $\beta\to 0$ 的 T_{p0}值.

将表中数据：β、T_{ei}、T_{pi}，$i=1,2,3,4$ 代入式(7)和(8)，得样品的热爆炸临界温度 T_b

$$T_{(e,p)i} = T_{(e0,p0)} + d\beta_i + e\beta_i^2,\quad i=1,2,3,4 \tag{6}$$

$$\ln\beta_i = \ln\left[\frac{A_0}{bG(\alpha)}\right] + b_B T_i,\quad i=1,2,\cdots,L \tag{7}$$

$$T_b = T_{e0} + \frac{1}{b_B} \tag{8}$$

假设含能离子盐的绝热分解为 0 级、1 级或 2 级反应，代 C_p、Q、$E=E_k$、$A=A_k$、$T_0=T_{e0}$和 $T=T_b$ 值入式(9)，得含能离子盐的绝热至爆时间 t

$$\begin{aligned} t &= \int_0^t dt = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p\exp(E/RT)}{QAf(\alpha)}dT \\ &= \frac{1}{QA}\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)\exp(E/RT)}{(1-\alpha)^n}dT \\ &= \frac{1}{QA}\int_{T_0}^{T}\frac{(a+bT)\exp(E/RT)}{\left[1-\frac{1}{Q}\int_{T_0}^{T}(a+bT)dT\right]^n}dT \end{aligned} \tag{9}$$

结果如下表所示：

样品	$T_{SADT}=T_{e0}$/K	b_B/K^{-1}	T_b/K	绝热至爆时间 t/s		
				$n=0$	$n=1$	$n=2$
1a	423.15	0.08958	434.31	1528	1593	1661
1b	368.65	0.15816	374.97	98.82	99.41	100.00
2a	470.55	0.07394	484.07	702.28	707.22	712.20
2b	422.28	0.13866	429.49	32.54	32.64	32.73

b_B 为 Berthelot 方程 $k=A_0\exp(bT)$ 中的系数。

(3) 以 T_b、T_{SADT}和 t 为判据，知

T_{SADT}(2a) > T_{SADT}(2b)，T_b(2a) > T_b(2b)，t(2a) > t(2b)，表明 NO_3^- 取代 $N(NO_2)_2^-$ 可提高三唑含能离子盐的热安全性；

$T_{SADT}(1a) > T_{SADT}(1b)$，$T_b(1a) > T_b(1b)$，$t(1a) > t(1b)$，表明氮原子在五元杂环上的位置是影响三唑硝酸盐热安全的主要因素；

$t(1a) > t(2a)$，表明在 1a 的五元杂环上引入氨基可降低三唑离子盐的热安全性。

5-7　由反应

$$CH_3(CH_2)_3—\underset{}{\overset{NO_2}{\overset{|}{N}}}—CH_2CH_2NO_2 + NaNO_3 \xrightarrow{DMSO} CH_3(CH_2)_3—\overset{NO_2}{\overset{|}{N}}—CH_2CH_2N_3$$

及边界条件：

$t=0$，	$C_{BuNENA,0}$	$C_{NaN_3,0}$	$C_{p,0}=0$	$Q_0=0$
$t=t$，	C_{BuNENA}	C_{NaN_3}	C_p	Q
$t=t_\infty$，	$C_{BuNENA,\infty}=0$	$C_{NaN_3,\infty}=0$	$C_{p,\infty}$	Q_∞

知：反应体系能量变化(及产热量)和反应进度(及质量或浓度)的关系为

$$\frac{C_{BuNENA,\infty}-C_{BuNENA}}{C_{BuNENA,\infty}-C_{BuNENA,0}}=\frac{C_{NaN_3,\infty}-C_{NaN_3}}{C_{NaN_3,\infty}-C_{NaN_3,0}}=\frac{Q_\infty-Q}{Q_\infty-Q_0}$$

考虑边界条件：$Q_0=0$，$t=t_\infty$ 时 $C_{BuNENA,\infty}=0$，$C_{NaN_3,\infty}=0$，得

$$C_{BuNENA}=C_{BuNENA,0}\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)$$

$$C_{NaN_3}=C_{NaN_3,0}\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)$$

热动力学方程表达式

$$\begin{aligned}\frac{dQ}{dt}=\frac{dC_p}{dt}\cdot V\cdot Q_\infty&=kC_{BuNENA}C_{NaN_3}\cdot V\cdot Q_\infty\\&=Ae^{-E/RT}\left[C_{BuNENA,0}^m\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^m\right]\cdot\left[C_{NaN_3,0}^n\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^n\right]\cdot V\cdot Q_\infty\\&=Ae^{-E/RT}C_{BuNENA,0}^m\cdot C_{NaN_3,0}^n\cdot\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^{m+n}\cdot V\cdot Q_\infty\end{aligned}$$

反应动力学方程表达式为

$$\frac{d\alpha}{dt}=\frac{dQ}{Q_\infty dt}=Ae^{-E/RT}C_{BuNENA,0}^m\cdot C_{NaN_3,0}^n\cdot\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^{m+n}\cdot V$$

或

$$\begin{aligned}\frac{dC_p}{dt}=\frac{dQ}{Q_\infty\cdot Vdt}&=Ae^{-E/RT}C_{BuNENA,0}^m\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^m\cdot C_{NaN_3,0}^n\cdot\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^n\\&=Ae^{-E/RT}C_{BuNENA,0}^m\cdot C_{NaN_3,0}^n\cdot\left(1-\frac{Q}{Q_\infty}\right)^{m+n}\end{aligned}$$

式中，k 和 A 的单位为：$mol\cdot s^{-1}\cdot m^{-3}$。

5-8[249]　若 Tian 方程

$$W=A\left(E+\tau\frac{dE}{dt}\right)=AE+A\tau\frac{dE}{dt} \tag{1}$$

中的符号 W、A、E、$A\tau$ 分别用 P、K、ν、Λ 表示，则方程(1)可改写为

$$P=K\nu+\Lambda\frac{d\nu}{dt} \tag{2}$$

令 $k=\frac{K}{\Lambda}$，则有

$$\Lambda=\frac{K}{k}$$

$$P = K\nu + \frac{K}{k}\frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} \tag{3}$$

$$\frac{k}{K}P = k\nu + \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} \tag{4}$$

在等温等压的封闭体系中，P 正比于细菌生长速率 r

$$P = Q_0 \cdot r \tag{5}$$

式中，Q_0(J)为每个细菌生长的产热

$$r = \frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t} = k_1 \cdot N \tag{6}$$

式中，k_1 为细菌生长速率常数；N 为 t 时细菌数，可用下式表示：

$$N = N_0 \mathrm{e}^{k_1 t} \tag{7}$$

式中，N_0 为 $t = t_0$ 时细菌数。

方程(5)～(7)联立，得

$$P = N_0 Q_0 \cdot k_1 \mathrm{e}^{k_1 t} \tag{8}$$

方程(3)和(8)联立，得

$$\frac{k}{K}N_0 Q_0 \cdot k_1 \mathrm{e}^{k_1 t} = k\nu + \frac{\mathrm{d}\nu}{\mathrm{d}t} \tag{9}$$

对方程(9)进行 Laplace 变换，得

$$\frac{k}{K}N_0 Q_0 \cdot k_1 \frac{1}{s-k_1} = k\nu(s) + s\nu(s) - \nu(o^-) \overset{t=0\text{时}\,\nu(o^-)=0}{=} k\nu(s) + s\nu(s) \tag{10}$$

知

$$\begin{aligned}\nu(s) &= \frac{k}{K}N_0 Q_0 \cdot k_1 \frac{1}{s-k_1} \cdot \frac{1}{s+k} = \frac{k}{K}N_0 Q_0 \cdot k_1 \frac{1}{k+k_1}\left(\frac{1}{s-k_1} - \frac{1}{s+k}\right) \\ &= A\left(\frac{1}{s-k_1} - \frac{1}{s+k}\right)\end{aligned} \tag{11}$$

式中

$$A = \frac{N_0 Q_0 k_1 k}{K(k_1 + k)}$$

进行反 Laplace 变换，得

$$\nu(t) = A(\mathrm{e}^{k_1 t} - \mathrm{e}^{-kt}) \tag{12}$$

于是有

$$\nu_i = A(\mathrm{e}^{k_1 t} - \mathrm{e}^{-kt}) \tag{13}$$

$$\nu_{i+1} = A(\mathrm{e}^{k_1(t+\Delta t)} - \mathrm{e}^{-k(t+\Delta t)}) \tag{14}$$

$$\nu_{i+2} = A(\mathrm{e}^{k_1(t+2\Delta t)} - \mathrm{e}^{-k(t+2\Delta t)}) \tag{15}$$

$$\nu_{i+1}\mathrm{e}^{-k_1\Delta t} - \nu_i = A[\mathrm{e}^{k_1 t} - \mathrm{e}^{-k(t+\Delta t)-k_1\Delta t}] - A[\mathrm{e}^{k_1 t} - \mathrm{e}^{-kt}] = A\mathrm{e}^{-kt}[1 - \mathrm{e}^{-k\Delta t - k_1\Delta t}] \tag{16}$$

$$\begin{aligned}\nu_{i+2}\mathrm{e}^{-k_1\Delta t} - \nu_{i+1} &= A[\mathrm{e}^{k_1(t+\Delta t)} - \mathrm{e}^{-k(t+2\Delta t)-k_1\Delta t}] - A[\mathrm{e}^{k_1(t+\Delta t)} - \mathrm{e}^{-k(t+\Delta t)}] \\ &= A\mathrm{e}^{-k(t+\Delta t)}[1 - \mathrm{e}^{-k\Delta t - k_1\Delta t}]\end{aligned} \tag{17}$$

$\frac{\text{式(16)}}{\text{式(17)}}$，得

$$\frac{\nu_{i+1}\mathrm{e}^{-k_1\Delta t} - \nu_i}{\nu_{i+2}\mathrm{e}^{-k_1\Delta t} - \nu_{i+1}} = \mathrm{e}^{k\Delta t} \tag{18}$$

由此，得

$$\nu_i = (\mathrm{e}^{-k_1\Delta t} + \mathrm{e}^{k\Delta t})\nu_{i+1} - \mathrm{e}^{-k_1\Delta t}\mathrm{e}^{k\Delta t}\nu_{i+2} \tag{19}$$

式(19)两边除以 ν_{i+1}，得

$$\frac{\nu_i}{\nu_{i+1}} = (e^{-k_1\Delta t} + e^{k\Delta t}) - e^{-k_1\Delta t}e^{k\Delta t}\frac{\nu_{i+2}}{\nu_{i+1}} = b_1 + b_2\frac{\nu_{i+2}}{\nu_{i+1}} \tag{20}$$

式中

$$b_1 = e^{-k_1\Delta t} + e^{k\Delta t} \tag{21}$$

$$b_2 = -e^{-k_1\Delta t} + e^{k\Delta t} \tag{22}$$

从方程(21)和(22),可知

细菌生长速率表达式

$$k_1 = -\frac{1}{\sqrt{\Delta t}}\ln\left(\frac{b_1 - \sqrt{b_1^2 + 4b_2}}{2}\right) \tag{23}$$

热量计时间常数表达式

$$k = \frac{1}{\sqrt{\Delta t}}\ln\left(\frac{b_1 + \sqrt{b_1^2 + 4b_2}}{2}\right) \tag{24}$$

5-9[249] 对麦氏弧菌:(1)由表列数据代入式(20),得

$$\frac{\nu_i}{\nu_{i+1}} = 2.01 - 0.923\frac{\nu_{i+2}}{\nu_{i+1}}, \quad r = -0.993$$

由方程(23),得

$$k_1 = 2.28 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$$

由方程(24),得

$$k = 1.75 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$$

$$G = \frac{\ln 2}{k_1} = 30.4\,\mathrm{min}$$

由方程(12),得

$$A = 1.05\,\mathrm{mV}$$

(2) $\nu = 1.05(e^{0.0228t} - e^{-0.0175t})$

同理,对霍利斯弧菌,则有

(1) $\frac{\nu_i}{\nu_{i+1}} = 2.06 - 0.920\frac{\nu_{i+2}}{\nu_{i+1}}, r = -0.952$

$k_1 = 2.78 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$

$k = 1.70 \times 10^{-2}\,\mathrm{min}^{-1}$

$G = 24.9\,\mathrm{min}$

$A = 1.58\,\mathrm{mV}$

(2) $\nu = 1.58(e^{0.0278t} - e^{-0.0170t})$

第 6 章 溶解/反应过程的动力学和热力学

6-1[250] $C_2H_7O_5N_7(s) + \frac{5}{4}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + \frac{7}{2}N_2(g) + \frac{7}{2}H_2O(l)$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus}_{m,c}(\text{FOX}-12, s, 298.15\ \text{K}) &= \Delta_c U(\text{FOX}-12, s, 298.15\ \text{K}) + \Delta nRT \\ &= -1487.19 + (2 + 7/2 - 5/4) \times 2.479 = -(1476.65 \pm 0.50)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus}_{m,f} &= \left[2\Delta H^{\ominus}_{m,f}(CO_2, g, 298.15\text{K}) + \frac{7}{2}\Delta H^{\ominus}_{m,f}(H_2O, l, 298.15\text{K})\right] \\ &\quad - \Delta H^{\ominus}_{m,c}(\text{FOX}-12, s, 298.15\text{K}) \\ &= [2(-393.51 \pm 0.13) + 7/2(-285.83 \pm 0.042)] - (-1476.65 \pm 0.50)\end{aligned}$$

$=-(319.45\pm0.53)\ kJ\cdot mol^{-1}$

6-2[251]　$\Delta_c U=-(9733.96\pm8.59)\ J\cdot g^{-1}=-(9733.96\times312.14\pm8.59\times312.14)J\cdot mol^{-1}$
$=-(3038.36\pm2.68)\ kJ\cdot mol^{-1}$

由燃烧反应

$$C_6N_8O_8(s)+2O_2(g)\longrightarrow 6CO_2(g)+4N_2(g)$$

知

$$\Delta_c H_m^{\ominus}=\Delta_c U_m^{\ominus}+\Delta nRT=-(3038.36\pm2.68)+[(6+4-2)\times8.314\times298.15/1000]$$
$$=-(3018.53\pm2.67)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(DNTF,s,298.15\ K)=6\times[-(393.51\pm0.13)]-[-(3018.53\pm2.68)]$$
$$=-2361.06\pm0.78+3018.53\pm2.68$$
$$=(657.47\pm2.79)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

6-3[252]　$\Delta_c H_m^{\ominus}(FOX-7,s,298.15\ K)=(-1261.44\pm0.68)+(2+2-1)\times2.479$
$=-(1254.00\pm0.68)kJ\cdot mol^{-1}$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(FOX-7,s,298.15\ K)=2\times(-393.15\pm0.13)+2\times(-285.83\pm0.042)-(-1254.00\pm0.68)$$
$$=-(103.96\pm0.73)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

6-4[253]　由燃烧反应：$C_4H_4O_5N_6(s)+\frac{5}{2}O_2(g)\longrightarrow 4CO_2(g)+3N_2(g)+2H_2O(l)$

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(LLM-105,s,298.15\ K)=\Delta_c U_m^{\ominus}(LLM-105,s,298.15\ K)+\Delta nRT$$
$$=(-2102.94\pm0.84)+(7-2.5)\times8.314\times298.15/1000$$
$$=-(2091.78\pm0.84)kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(LLM-105,s,298.15\ K)=4\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g,298.15K)$$
$$+2\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)-\Delta_c H_m^{\ominus}(LLM-105,s,298.15K)$$
$$=[4\times(-393.51\pm0.13)+2\times(-285.83\pm0.042)$$
$$-(-2091.78\pm0.68)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-(53.92\pm0.99)kJ\cdot mol^{-1}$$

6-5[254]　由燃烧反应：$C_{10}H_8O_{12}N_6Pb(s)+\frac{13}{2}O_2(g)\longrightarrow Pb(s)+10CO_2(g)+3N_2(g)+4H_2O(l)$

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(2HDNPPb,s,298.15\ K)=\Delta_c U_m^{\ominus}(2HDNPPb,s,298.15\ K)+\Delta nRT$$
$$=[(-(7265.08\pm3.97)/611.406)+(13-13/2)$$
$$\times8.314\times298.15/1000]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-(4425.81\pm2.43)\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(2HDNPPb,s,298.15\ K)=\Delta_f H_m^{\ominus}(PbO,s,298.15K)$$
$$+10\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2,g,298.15K)+4\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O,l,298.15K)$$
$$-\Delta_c H_m^{\ominus}(2HDNPPb,s,298.15K)$$
$$=[-217.86-10\times(-393.51\pm0.13)-4\times(-285.83\pm0.042)$$
$$-(-4425.81\pm2.43)]kJ\cdot mol^{-1}$$
$$=-(870.43\pm2.76)kJ\cdot mol^{-1}$$

6-6[254]　由燃烧反应：$C_{10}H_8O_{12}N_6Pb(s)+\frac{13}{2}O_2(g)\longrightarrow Pb(s)+10CO_2(g)+3N_2(g)+4H_2O(l)$

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(4HDNPPb,s,298.15\ K)=\Delta_c U_m^{\ominus}(4HDNPPb,s,298.15\ K)+\Delta nRT$$

$$= [(-(7385.82 \pm 3.14)/611.406) + (10 + 3 - 6.5) \times 8.314 \times 298.15/1000] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(4499.63 \pm 1.92)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(4\text{HDNPPb}, s, 298.15\ K) = \Delta_f H_m^{\ominus}(\text{PbO}, s, 298.15K) + 10\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g, 298.15K) + 4\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K)$$

$$-\Delta_c H_m^{\ominus}(4\text{HDNPPb}, s, 298.15K) = [-217.86 - 10 \times (-393.51 \pm 0.13) - 4 \times (-285.83 \pm 0.042) - (-4499.63 \pm 1.92)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -(796.653 \pm 2.32) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6-7　$\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{AMP}, s, 298.15\ K) = \Delta_c U(\text{AMP}, s, 298.15\ K) + \Delta nRT$

$$= (-3340.01 \pm 1.54) + (3/2 + 6 - 29/4) \times 2.479$$

$$= (-3340.01 \pm 1.54) + 0.25 \times 2.479$$

$$= -(3339.39 \pm 1.54) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{AMP}, s, 298.15\ K) = 6 \times (-393.15 \pm 0.13) + 9/2 \times (-285.83 \pm 0.042) - (-3339.39 \pm 1.54)$$

$$= -307.91 \pm \sqrt{(6 \times 0.13)^2 + (9/2 \times 0.042)^2 + (1.54)^2}$$

$$= -(307.91 \pm 1.74) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6-8　(1) 由 SHPAM 的理想燃烧反应

$$C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O(s) + \frac{15}{2}O_2(g) \xrightarrow{\Delta_c H_m^{\ominus}} 8CO_2(g) + 3H_2O(l) + Na_2O_2(s)$$

和热力学关系式

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{SHPAM}, s, 298.15\ K) = \Delta_c U(\text{SHPAM}, s, 298.15\ K) + \Delta nRT$$

知

$$\Delta n = \sum n_g(\text{生成物}) - \sum n_g(\text{反应物}) = 8 - 15/2 = 0.5$$

$$\Delta_c H_m^{\ominus}(\text{SHPAM}, s, 298.15\ K) = [(-13382.14 \pm 5.28) \times 244.1088 + 0.5 \times 8.314 \times 298.15]/1000$$

$$= -(3265.459 \pm 1.289)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(\text{SHPAM}, s, 298.15K) = 8\Delta_f H_m^{\ominus}(CO_2, g, 298.15K) + 3\Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l, 298.15K) - \Delta_c H_m^{\ominus}(\text{SHPAM}, s, 298.15K)$$

$$= 8 \times (-393.51 \pm 0.13) + 3 \times (-285.83 \pm 0.042) + (-510.87 \pm 0.014) - (-3265.459 \pm 1.289)$$

$$= -(1250.981 \pm 1.661) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 按题意，溶解反应可写为

$$C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O(s) \xrightarrow{\Delta_{\text{diss}} H_m^{\ominus}} 2Na^+(aq, \infty) + C_8H_4O_5^{2-}(aq, \infty) + H_2O(l)$$

于是有

$$\Delta_f H_m^{\ominus}(C_8H_4O_5^{2-}, aq, \infty) = \Delta_f H_m^{\ominus}(C_8H_4O_5Na_2 \cdot H_2O, s, 298.15K) + \Delta_{\text{diss}} H_m^{\ominus} - 2\Delta_f H_m^{\ominus}(Na^+, aq, \infty) - \Delta_f H_m^{\ominus}(H_2O, l)$$

$$= (-1250.981 \pm 1.661) + (-36.055 \pm 0.154) - 2 \times (-240.12) - (-285.83 \pm 0.042)$$

$$= -(520.966 \pm 1.669)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6-9　(1) 由 SAPAM 的理想燃烧反应

$$C_8H_5O_4NNa_2 \cdot H_2O(s) + \frac{33}{4}O_2(g) \xrightarrow{\Delta_c H_m^\ominus} 8CO_2(g) + \frac{7}{2}H_2O(l) + Na_2O_2(s) + \frac{1}{2}N_2(g)$$

和热力学关系式：

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{SAPAM, s, 298.15 K}) = \Delta_c U(\text{SAPAM, s, 298.15 K}) + \Delta nRT$$

知

$$\Delta n = \sum n_g(\text{生成物}) - \sum n_g(\text{反应物}) = (8 + 1/2) - 33/4 = 0.25$$

$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{SAPAM, s, 298.15 K}) = [(-10339.15 \pm 4.15) \times 243.1245 + 0.25 \times 8.314 \times 298.15]\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(2513.081 \pm 1.009)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{SAPAM,s,298.15K}) = 8\Delta_f H_m^\ominus(CO_2,g,298.15K) + \frac{7}{2}\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l,298.15K)$$
$$+ \Delta_f H_m^\ominus(Na_2O_2,s,298.15K) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{SAPAM,s,298.15K})$$
$$= 8 \times (-393.51 \pm 0.13) + 7/2 \times (-285.83 \pm 0.042) + (-510.87 \pm 0.014)$$
$$- (-2513.081 \pm 1.009)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -(2146.274 \pm 1.456)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

(2) 按题意，溶解反应可写为

$$C_8H_5O_4NNa_2 \cdot H_2O(s) \xrightarrow{\Delta_{diss} H_m^\ominus} 2Na^+(aq,\infty) + C_8H_5O_4N^{2-}(aq,\infty) + H_2O(l)$$

于是有

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_8H_5O_4N^{2-}, aq, \infty) = \Delta_f H_m^\ominus(C_8H_5O_4NNa_2 \cdot H_2O, s, 298.15\ K) + \Delta_{diss} H_m^\ominus$$
$$-2\Delta_f H_m^\ominus(Na^+, aq, \infty) - \Delta_f H_m^\ominus(H_2O, l)$$
$$= (-2146.274 \pm 1.456) + (-44.552 \pm 0.164)$$
$$-2 \times (-240.12) - (-285.83 \pm 0.042)$$
$$= -(1424.756 \pm 1.466)\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

6-10[248]

溶剂	T/K	$\Delta_{diss}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	$\Delta_{dif}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	热化学方程	r
水	298.15	42.92	42.2	$Q = -42171a - 7.0 \times 10^{-5}$	0.998
	303.15	43.16	43.01	$Q = -43012a - 8.4 \times 10^{-5}$	0.995
	308.15	43.20	43.45	$Q = -43451a - 2.1 \times 10^{-5}$	0.996
	313.15	43.30	43.55	$Q = -43554a - 1.9 \times 10^{-5}$	0.996
	298.15	10.86	12.78	$Q = -12778a + 0.1541$	0.999
NMP	303.15	11.10	13.10	$Q = -13102a + 0.1193$	0.995
	308.15	11.20	13.14	$Q = -13139a + 0.1741$	0.996

注：r 为线性相关系数。

6-11

溶剂	T/K	$\Delta_{diss}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	$\Delta_{dif}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	热化学方程	r
水	298.15	33.89	36.63	$Q=-36632a+2.0\times10^{-5}$	0.996
	303.15	34.94	36.91	$Q=-36910a+1.4\times10^{-5}$	0.999
	308.15	35.85	36.94	$Q=-36942a+7.8\times10^{-6}$	0.996
	313.15	35.77	37.89	$Q=-37891a+1.4\times10^{-5}$	0.997

注：r 为线性相关系数。

6-12[255]

溶剂	T/K	$\Delta_{diss}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	$\Delta_{dif}H_m$ /(kJ · mol^{-1})	热化学方程	r
NMP	298.15	−16.78	−15.34	$Q=15340a+0.858$	0.995
	303.15	−16.39	−15.36	$Q=15355a+0.297$	0.997
	308.15	−15.82	−15.27	$Q=15268a+0.175$	0.996
	313.15	−14.83	−14.64	$Q=14636a+0.099$	0.998

注：r 为线性相关系数。

6-13　由题意知反应：$3MgB_2+6H_2O \xlongequal{\Delta} 4B+3Mg(OH)_2+B_2H_6\uparrow$

代已知值入方程

$$3\Delta H_f(MgB_2)=4\left[\Delta H_f^{\ominus}(B)+\int_{298.15}^{T}c_B\,dT\right]+3\left[\Delta H_f^{\ominus}(Mg(OH)_2)+\int_{298.15}^{T}c_{Mg(OH)_2}\,dT\right]$$
$$+\left[\Delta H_f^{\ominus}(B_2H_6)+\int_{298.15}^{T}c_{B_2H_6}\,dT\right]-\Delta_r H_m-6\left[\Delta H_f^{\ominus}(H_2O)+\int_{298.15}^{T}c_{H_2O}\,dT\right]$$

得到不同温度下 MgB_2 的生成焓分别为 −238.96 kJ · mol^{-1}、−237.73kJ · mol^{-1}、−236.50 kJ · mol^{-1}和 −234.30 kJ · mol^{-1}。所得数据外推至 298.15K，得到 MgB_2 的标准生成焓（$\Delta_f H_m^{\ominus}$）为 −245.11 kJ · mol^{-1}

6-14[247](1)

T/K	n	ln k	r	E/(J · mol^{-1})	A /s^{-1}
323.15	1.390	−10.212	0.9999	50800	6.07×10^4
328.15	1.317	−9.892	0.9988		
333.15	1.389	−9.556	0.9987		
338.15	1.289	−9.394	0.9891		

(2)

T/K	$\Delta G^{\ominus}_{\neq}$ /(kJ · mol^{-1})	$\Delta H^{\ominus}_{\neq}$ /(kJ · mol^{-1})	$\Delta S^{\ominus}_{\neq}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})
323.15	391.37	48.41	−180.41
328.15	396.59		
333.15	401.74		
338.15	407.36		

6-15[256]　准确。

第7章　含能材料熔化/凝固过程热力学参数的计算和等速降温条件下结晶/凝固过程反应动力学参数的估算

7-1[239]　视样品熔点,设定起始预热温度(比熔点低3～5℃),使升温约4h后达到熔点温度。设定温度的终点(比熔点高3～5℃),保证熔化吸热后仍有2h以上的稳定基线。升温速率一般选1～5℃ · h^{-1}。实验时把炉温调节到预热温度,待基线大体平稳时放入样品池、参考池。参考池内除没有样品外,其他应尽量接近样品池的状态。放入后应将连杆与池体分离,并向上拉出2～3mm,脱离与样品池的接触。当基线再次大体稳定时开始程序升温。接近熔点时作修正基线,设置量热起止阈值,点击"量热",开始量热。读取出峰开始时的TB读数,记录熔点。量热结束后不要立即停止实验,而要继续走约2h基线,为以后重新处理数据提供参考。

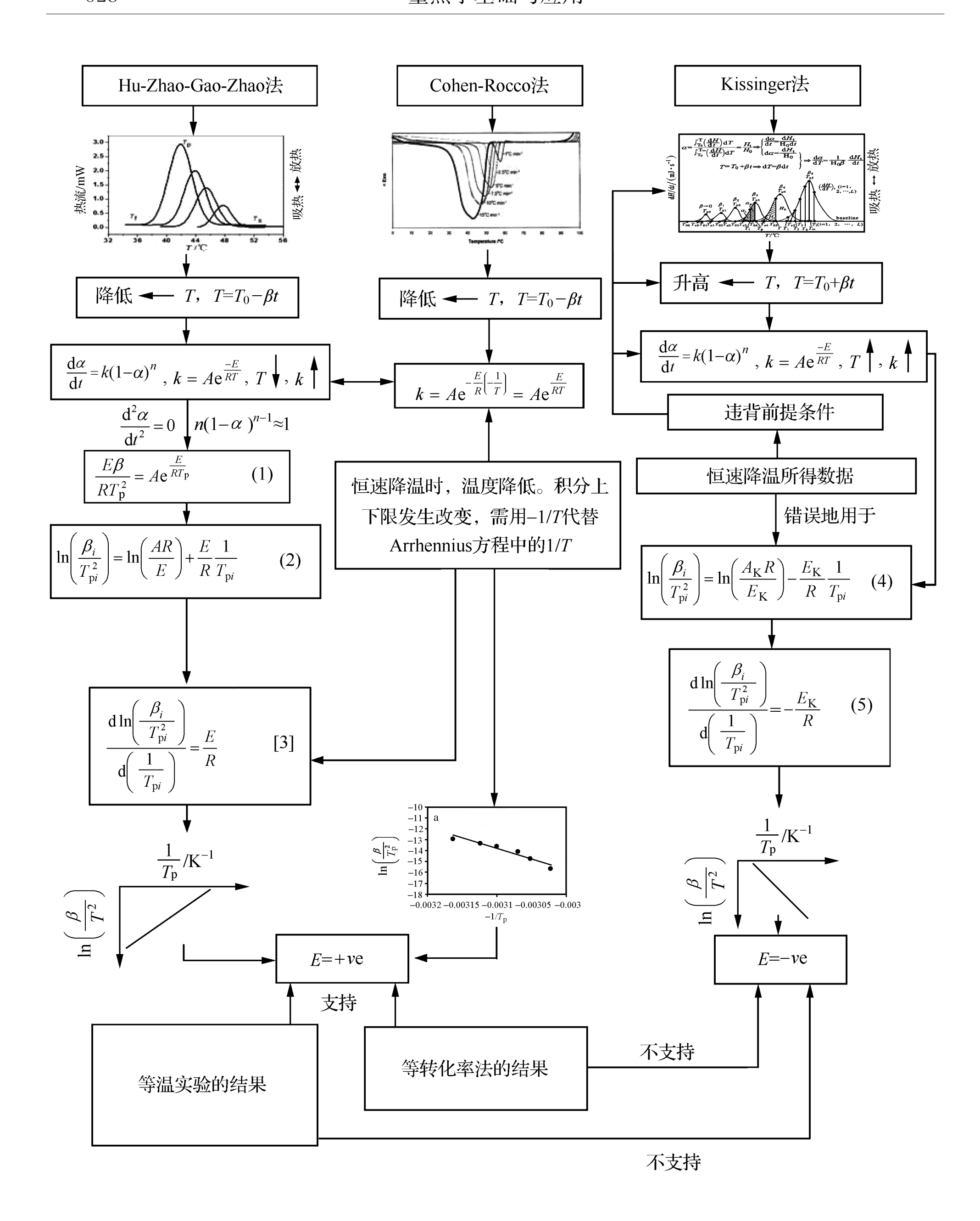
7-2[257]　用 $T = T_0 - \beta t$ 和 $k = A e^{E/RT}$ 可准确描述图示随 $T\downarrow$, $k\uparrow$ 的题称反应过程,导出图中计算反应 E 的方程(1)、(2)和(3)。该法所得 $E=+ve$,与判定非等温法结果是否合理的等温法结果 $E=+ve$ 相一致。我们称用方程(2)和(3)计算 E 的方法为 Hu-Zhao-Gao-Zhao 法。

对 $T = T_0 - \beta t$ 下呈现 $T\downarrow$, $k\uparrow$ 规律的题称过程,Cohen 和 Rocco 用 $-\frac{1}{T_p}$ 代替 $\frac{1}{T_p}$,由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$-$\left(-\frac{1}{T_{pi}}\right)$ 直线关系,从斜率求 E,如图所示。该法所得 E 为正值。我们称这种求 E 的方法为 Cohen-Rocco 法。

$-\frac{1}{T_p}$ 代替 $\frac{1}{T_p}$,意味着 $k = A e^{-\frac{E}{R}\left(-\frac{1}{T}\right)} = A e^{\frac{E}{RT}}$,Kissinger 方程(4)和(5)变为 Hu-Zhao-Gao-Zhao 方程(2)和(3),如图所示。$E=+ve$ 的结果得到了检验 E 值合理性的等转化率法结果和等温法结果的支持。

文献中,描述 $T\uparrow$, $k\uparrow$ 过程反应的数学表达式共8个,都是经验式,Arrhenius 方程 $k = A e^{-\frac{E}{RT}}$ 是其中之一,它与描述 $T\downarrow$, $k\uparrow$ 过程的反应经验式 $k = A e^{\frac{E}{RT}}$ 有本质区别。很明显,Arrhenius 方程不符合题称反应过程的规律。

如图所示,将 $T = T_0 - \beta t$ 条件下描述 $T\downarrow$, $k\uparrow$ 规律的实验数据错误地代入只适用 $T = T_0 + \beta t$ 和 $T\uparrow$, $k\uparrow$ 规律的 Kissinger 方程(4)和(5),得 $E=-ve$,与检验 E 值合理性的等转化率法和等温法的结果:$E=+ve$ 是背道而驰的。得 $E=-ve$ 是滥用 Kissinger 方程的必然结果,不可取。

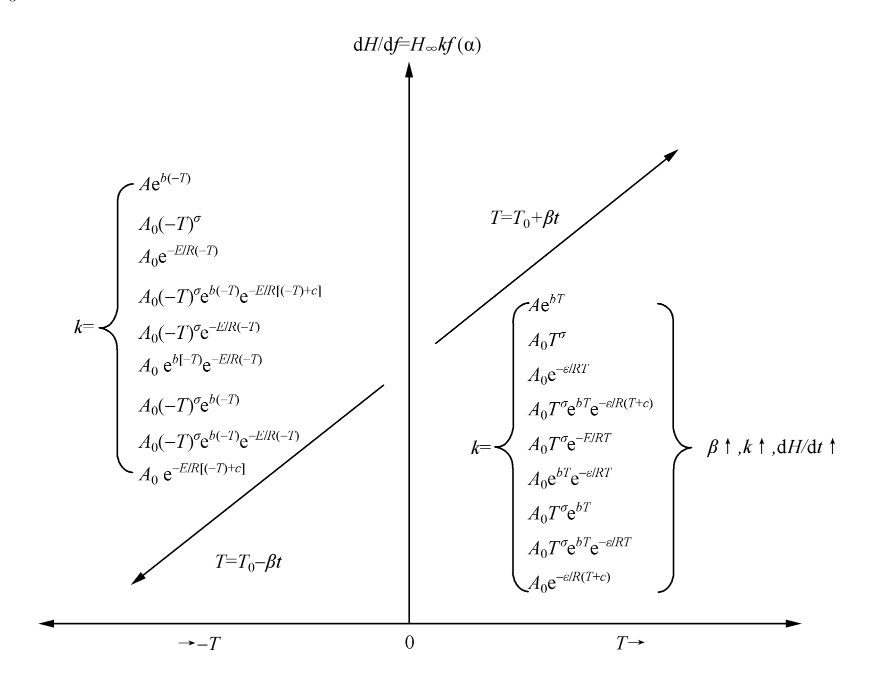


由图所示的描述和上述诸点看法，可得出如下两点结论：

(1) Arrhenius 经验式不适合题称过程的描述；

(2) Kissinger 方程不适合题称过程反应 E 的计算。

7-3



7-4　(1) $T = T_0 + \beta t$；(2) $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$；

(3) $n(1-\alpha_p)^{n-1} \approx 1$；(4) β_i，　$T_{pi}, i = 1,2,\cdots,L$。

7-5

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT} = \frac{d}{dT}\left[Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\right]$$

$$= Ae^{\frac{E}{RT}}\left(-\frac{E}{RT^2}\right)f(\alpha) + Ae^{\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\cdot\frac{d\alpha}{dt}\cdot\frac{dt}{dT}$$

$$= Ae^{\frac{E}{RT}}\left[-\frac{E}{RT^2}f(\alpha) + f'(\alpha)\cdot Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\cdot\left(-\frac{1}{\beta}\right)\right]$$

$$= -Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\right]$$

$$\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2} = -Ae^{\frac{E}{RT}}\left(-\frac{E}{RT^2}\right)f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\right]$$

$$-Ae^{\frac{E}{RT}}f'(\alpha)\left(-\frac{1}{\beta}\right)\cdot Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\right]$$

$$-Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[-\frac{2E}{RT^3} + \frac{A}{\beta}f''(\alpha)\cdot\left(-\frac{1}{\beta}\right)\cdot Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)e^{\frac{E}{RT}} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\left(-\frac{E}{RT^2}\right)\right]$$

$$= Ae^{\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT^2}\right)f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\right]$$

$$+\frac{A^2}{\beta}e^{\frac{2E}{RT}}f'(\alpha)f(\alpha)\left[\frac{E}{RT^2} + \frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\right]$$

$$+Ae^{\frac{E}{RT}}f(\alpha)\left[\frac{2E}{RT^3}+\frac{A^2}{\beta^2}f''(\alpha)e^{\frac{2E}{RT}}f(\alpha)+\frac{A}{\beta}f'(\alpha)e^{\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT^2}\right)\right]$$

$$=\frac{A^3}{\beta^2}e^{\frac{3E}{RT}}[f(\alpha)]^2f''(\alpha)+\frac{A^3}{\beta^2}e^{\frac{3E}{RT}}[f'(\alpha)]^2f(\alpha)$$

$$+\left[\frac{A^2}{\beta}e^{\frac{2E}{RT}}\cdot\frac{E}{RT^2}f(\alpha)+\frac{A^2}{\beta}e^{\frac{2E}{RT}}\cdot\frac{E}{RT^2}f(\alpha)+\frac{A^2}{\beta}e^{\frac{2E}{RT}}\cdot\frac{E}{RT^2}f(\alpha)\right]f'(\alpha)$$

$$+\left[Ae^{\frac{E}{RT}}\left(\frac{E}{RT^2}\right)^2+Ae^{\frac{E}{RT}}\cdot\frac{2E}{RT^3}\right]f(\alpha)$$

$$=\frac{A^3}{\beta^2}e^{\frac{3E}{RT}}[f(\alpha)]^2f''(\alpha)+\frac{A^3}{\beta^2}e^{\frac{3E}{RT}}f(\alpha)[f'(\alpha)]^2$$

$$+\frac{3A^3}{\beta}e^{\frac{2E}{RT}}\cdot\frac{E}{RT^2}f(\alpha)f'(\alpha)+Ae^{\frac{E}{RT}}\cdot\frac{E}{RT^3}\left(\frac{E}{RT}+2\right)f(\alpha)$$

7-6

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT}=\frac{d}{dT}[A_0e^{-bT}f(\alpha)]$$

$$=A_0e^{-bT}(-b)f(\alpha)+A_0e^{-bT}f'(\alpha)\cdot\frac{d\alpha}{dT}\cdot\frac{dt}{dT}$$

$$=A_0e^{-bT}(-b)f(\alpha)+A_0e^{-bT}f'(\alpha)\cdot A_0e^{-bT}f(\alpha)\cdot\left(-\frac{1}{\beta}\right)$$

$$=-A_0e^{-bT}f(\alpha)\left[b+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}\right]$$

$$\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2}=-A_0e^{-bT}(-b)f(\alpha)\left[b+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}\right]$$

$$-A_0e^{-bT}f'(\alpha)\left(-\frac{1}{\beta}\right)\cdot A_0e^{-bT}f(\alpha)\left[b+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}\right]$$

$$-A_0e^{-bT}f(\alpha)\left[\frac{A_0}{\beta}f''(\alpha)\left(-\frac{1}{\beta}\right)A_0e^{-bT}f(\alpha)e^{-bT}+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}(-b)\right]$$

$$=A_0be^{-bT}f(\alpha)\left[b+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}\right]$$

$$+\frac{A_0^2}{\beta}e^{-2bT}f'(\alpha)f(\alpha)\left[b+\frac{A_0}{\beta}f'(\alpha)e^{-bT}\right]$$

$$+\frac{A_0^2}{\beta}e^{-2bT}f(\alpha)\left[\frac{A_0}{\beta}e^{-bT}f''(\alpha)f(\alpha)+bf'(\alpha)\right]$$

$$=\frac{A_0^3}{\beta^2}e^{-3bT}[f(\alpha)]^2f''(\alpha)+\frac{A_0^3}{\beta^2}e^{-3bT}[f'(\alpha)]^2f(\alpha)$$

$$+\left[\frac{A_0^2}{\beta}be^{-2bT}f(\alpha)+\frac{A_0^2}{\beta}be^{-2bT}f(\alpha)+\frac{A_0^2}{\beta}be^{-2bT}f(\alpha)\right]f'(\alpha)+A_0b^2e^{-bT}f(\alpha)$$

$$=\frac{A_0^3}{\beta^2}e^{-3bT}[f(\alpha)]^2f''(\alpha)+\frac{A_0^3}{\beta^2}e^{-3bT}[f'(\alpha)]^2f(\alpha)$$

$$+\frac{3A_0^2}{\beta}be^{-2bT}f(\alpha)f'(\alpha)+A_0b^2e^{-bT}f(\alpha)$$

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

$$=\int_t^{t_0}\frac{1}{f(\alpha)}A_0e^{-bT}f(\alpha)dt$$

$$= \int_T^{T_0} A_0 e^{-bT} \left(-\frac{1}{\beta} \right) dT$$

$$= \frac{A_0}{b\beta} (e^{-bT_0} - e^{-bT})$$

7-7

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT} = \frac{d}{dT}[A_0 T^{-a} f(\alpha)]$$

$$= A_0(-a) T^{-a-1} f(\alpha) + A_0 T^{-a} f'(\alpha) \cdot \frac{d\alpha}{dT} \cdot \frac{dt}{dT}$$

$$= A_0(-a) T^{-a-1} f(\alpha) + A_0 T^{-a} f'(\alpha) \cdot A_0 T^{-a} f(\alpha) \cdot \left(-\frac{1}{\beta} \right)$$

$$= -A_0 T^{-a-1} f(\alpha)\left[a + \frac{A_0}{\beta} T^{-a+1} f'(\alpha) \right]$$

$$\frac{d^2\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{dT^2} = -A_0(-a-1) T^{-a-2} f(\alpha)\left[a + \frac{A_0}{\beta} T^{-a+1} f'(\alpha) \right]$$

$$-A_0 T^{-a-1} f'(\alpha) \cdot A_0 T^{-a} f(\alpha)\left(-\frac{1}{\beta} \right)\left[a + \frac{A_0}{\beta} T^{-a+1} f'(\alpha) \right]$$

$$-A_0 T^{-a-1} f(\alpha)\left[\frac{A_0}{\beta}(-a+1) T^{-a} f'(\alpha) + \frac{A_0}{\beta} T^{-a+1} f''(\alpha) \cdot A_0 T^{-a} f(\alpha)\left(-\frac{1}{\beta} \right) \right]$$

$$= \frac{A_0^3}{\beta^2} T^{-3a}[f(\alpha)]^2 f''(\alpha) + \frac{A_0^3}{\beta^2} T^{-3a}[f'(\alpha)]^2 f(\alpha)$$

$$+\left[A_0^2 (a+1) T^{-2a-1} \frac{1}{\beta} f(\alpha) + A_0^2 a T^{-2a-1} \frac{1}{\beta} f(\alpha) + A_0^2 (a-1) T^{-2a-1} \frac{1}{\beta} f(\alpha) \right] f'(\alpha)$$

$$+ A_0 (a+1) T^{-a-2} f(\alpha)$$

$$= \frac{A_0^3}{\beta^2} T^{-3a}[f(\alpha)]^2 f''(\alpha) + \frac{A_0^3}{\beta^2} T^{-3a} f(\alpha)[f'(\alpha)]^2$$

$$+ \frac{3A_0^3 a}{\beta} T^{-2a-1} f(\alpha) f'(\alpha) + A_0 (a+1) a T^{-a-2} f(\alpha)$$

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

$$= \int_t^{t_0} \frac{1}{f(\alpha)} A_0 T^{-a} f(\alpha) dt$$

$$= \int_T^{T_0} A_0 T^{-a} \left(-\frac{1}{\beta} \right) dT$$

$$= \frac{A_0}{\beta} \cdot \frac{1}{a-1} (T_0^{-a+1} - T^{-a+1})$$

第 8 章　热化学循环

8-1[258]　(1) $\Delta_{dil} H_m^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus(\text{diluted}) - \Delta_s H_m^\ominus(\text{concentrated})$

$$\Delta_{dil} H_m^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus(m = 1.00 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) - \Delta_s H_m^\ominus(m = 30.28 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$\Delta_{dil} H^\ominus_{(30.28\to1.000)} = \Delta_{dil} H^\ominus_{(30.28\to1.000)} - \Delta_{dil} H^\ominus_{(1.000\to0)} = -\phi_{L(30.28\to0)} + \phi_{L(1.000\to0)} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -28.472 + 1.695 = -26.777(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\Delta_s H_m^\ominus(6) = \Delta_s H_m^\ominus(m = 30.28 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$$

$$= \Delta_s H_m^\ominus(m = 1.000 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}) - \Delta_{dil} H^\ominus_{(30.28\to1.000)}$$

$= [-74.843-(-26.777)]\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}} = 48.07\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{I}) = \Delta_{diss} H_m^\ominus(2) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(3) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(4) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(5) - \Delta_s H_m^\ominus(6) - \Delta_{mix} H_m^\ominus(7)$

$= [31.10+75.27-245.9-46.03+48.07+348.55]$

$\pm[\sqrt{0.32^2+0.40^2+0.37^2+0.33^2+0.49^2}]$

$= (211.05 \pm 0.87)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(2) $\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{I}) = \Delta_f H_m^\ominus[[\mathrm{Dy(p-NBA)_3phen}]_2 \cdot 3H_2O, s, 298.15K]$

$+6\Delta_f H_m^\ominus[\mathrm{HCl}, g, 298.15K] + 11\Delta_f H_m^\ominus[H_2O, l, 298.15K]$

$-2\Delta_f H_m^\ominus[\mathrm{DyCl_3 \cdot 6H_2O}, s, 298.15K] - 6\Delta_f H_m^\ominus[\mathrm{p-HNBA}, s, 298.15K]$

$-2\Delta_f H_m^\ominus[\mathrm{phen \cdot H_2O}, s, 298.15K]$

$\Delta_f H_m^\ominus[[\mathrm{Dy(p-NBA)_3phen}]_2 \cdot 3H_2O, s, 298.15K]$

$= [211.05-6\times(-92.31)-11\times(-285.83)+2\times(-2870)+6\times(-427.2)$

$+2\times(-391.34)]\pm[\sqrt{0.87^2+(6\times0.10)^2+(11\times0.04)^2+(6\times0.8)^2+(2\times2.98)^2}]$

$= -(5177\pm8)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

8-2[258] (1) $\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{II}) = \Delta_{diss} H_m^\ominus(2) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(3) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(4) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(5) - \Delta_s H_m^\ominus(6) - \Delta_{mix} H_m^\ominus(7)$

$= [21.74+15.36-203.53-53.60+45.33+317.55]$

$\pm[\sqrt{0.32^2+0.22^2+0.22^2+0.24^2+0.23^2}]$

$= (142.85\pm0.56)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(2) $\Delta_f H_m^\ominus[[\mathrm{Dy(m-NBA)_3phen}]_2 \cdot 4H_2O, s, 298.15K]$

$= [142.85-6\times(-92.31)-11\times(-285.83)+2\times(-2870)+6\times(-427.2)$

$+2\times(-391.34)]\pm[\sqrt{0.56^2+(6\times0.10)^2+(11\times0.04)^2+(6\times0.4)^2+(2\times2.98)^2}]$

$= -(5452\pm6)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

8-3[258] (1) $\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{III}) = \Delta_{diss} H_m^\ominus(2) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(3) + \Delta_{diss} H_m^\ominus(4) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(5) - \Delta_s H_m^\ominus(6) - \Delta_{mix} H_m^\ominus(7)$

$= [121.38-102.25-2.17+24.70+53.33+128.82]$

$\pm[\sqrt{0.48^2+0.22^2+0.08^2+0.06^2+0.60^2}]$

$= (223.81\pm0.84)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

(2) $\Delta_f H_m^\ominus[[\mathrm{Dy(o-ClBA)_3phen}]_2, s, 298.15K]$

$= [224.09-6\times(-92.31)-14\times(-285.83)+2\times(-2870)+6\times(-405.1)$

$+2\times(-391.34)]\pm[\sqrt{0.84^2+(6\times0.10)^2+(14\times0.04)^2+(6\times0.5)^2+(2\times2.98)^2}]$

$= -(5317\pm7)\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

8-4[258] (1) $6\mathrm{HCl(g)} + 10H_2O(l) \longrightarrow$ 溶液 E

溶液 E 的光分子浓度为 33.33 $\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}$

$\Delta_{dil} H_m^\ominus = \Delta_s H_m^\ominus(m = 1.00\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) - \Delta_s H_m^\ominus(m = 33.33\mathrm{mol \cdot kg^{-1}})$

$\Delta_s H_m^\ominus(6) = \Delta_s H_m^\ominus(m = 33.33\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) = \Delta_s H_m^\ominus(m = 1.00\mathrm{mol \cdot kg^{-1}}) - \Delta_{dil} H^\ominus_{(33.33\to1.00)}$

$= \Delta_s H_m^\ominus(\mathrm{HCl}, g, 298.15K) - (\Delta_{dil} H^\ominus_{(33.33\to0)} - \Delta_{dil} H^\ominus_{(1.00\to0)})$

$= \Delta_s H_m^\ominus(\mathrm{HCl}, g, 298.15K) - (-\phi_{L(33.33\to0)} + \phi_{L(1.00\to0)})$

$= -74.84-(-31.21-1.70) = -45.33\mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$

$\Delta_r H_m^\ominus(\mathrm{I}) = \Delta_{diss} H_m^\ominus(5) + \Delta_{mix} H_m^\ominus(7) + \Delta_{dil} H_m^\ominus(6) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(2) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(3) - \Delta_{diss} H_m^\ominus(4)$

$= (53.5965\pm0.2367) + (-317.5467\pm0.2321) + (-45.33) - (21.7367\pm0.3150)$

$$-(15.3635\pm0.2235)-(-203.5331\pm0.2200)$$
$$=(142.85\pm0.55)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) $\Delta_f H_m^\ominus[(\text{Dy}(m-\text{NBA})_3\text{phen})_2\cdot 4H_2O,s,298.15K]$

$$=2\Delta_f H_m^\ominus(\text{DyCl}_3\cdot 6H_2O,s,298.15K)+6\Delta_f H_m^\ominus(m-\text{NBA},s,298.15K)$$
$$+2\Delta_f H_m^\ominus(\text{phen}\cdot H_2O,s,298.15K)+\Delta_r H_m^\ominus(1)-6\Delta_f H_m^\ominus(\text{HCl},g,298.15K)$$
$$-10\Delta_f H_m^\ominus(H_2O,l,298.15K)$$
$$=2\times(-2870)+6\times(-414.0\pm0.4)+2\times(-391.34\pm2.98)+(-142.85\pm0.55)$$
$$-6\times(-92.31\pm0.10)-10\times(-285.83\pm0.04)=-(5737.37\pm6.49)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8-5[259]　(1) 由 $\Delta_{dil}H_m^\ominus=\Delta_s H_m^\ominus(\text{diluted})-\Delta_s H_m^\ominus(\text{concentrated})$

$$\Delta_{dil}H_m^\ominus=\Delta_s H_m^\ominus(m=1.000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})-\Delta_s H_m^\ominus(m=23.79\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$
$$\Delta_{dil}H_{c\to0}^\ominus=-\phi_{L2}$$
$$\Delta_{dil}H_{(1.000\to0)}^\ominus=-\phi_{L(1.000\to0)}=-1.695\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_{dil}H_{(23.79\to0)}^\ominus=-\phi_{L(23.79\to0)}=-22.980\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

知

$$\Delta_{dil}H_{(23.79\to1.000)}^\ominus=\Delta_{dil}H_{(23.79\to0)}^\ominus-\Delta_{dil}H_{(1.000\to0)}^\ominus=-\varphi_{L(23.79\to0)}+\varphi_{L(1.000\to0)}$$
$$=-22.980+1.695=-21.285\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_s H_m^\ominus(6)=\Delta_s H_m^\ominus(m=23.79\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$
$$=\Delta_s H_m^\ominus(m=1.000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})-\Delta_{dil}H_m^\ominus(23.79\to1.000)$$
$$=[-74.843-(-21.285)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$=-53.56\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$
$$\Delta_r H_m^\ominus(1)=\Delta_s H_m^\ominus(2)+\Delta_s H_m^\ominus(3)+\Delta_s H_m^\ominus(4)-\Delta_s H_m^\ominus(5)-\Delta_s H_m^\ominus(6)-\Delta_s H_m^\ominus(7)$$
$$=[147.98-4.83-92.07-(-26.37)-(-53.56)-(-121.48)]$$
$$\pm[\sqrt{0.40^2+0.28^2+0.61^2+0.44^2+1.33^2}]$$
$$=(252.49\pm1.60)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(2) 由

$$\Delta_r H_m^\ominus(1)=\Delta_f H_m^\ominus[[\text{Sm(o-NBA)}_3\text{phen}]_2,s,298.15K]$$
$$+6\Delta_f H_m^\ominus[\text{HCl},g,298.15K]+14\Delta_f H_m^\ominus[H_2O,l,298.15K]$$
$$-2\Delta_f H_m^\ominus[\text{SmCl}_3\cdot 6H_2O,s,298.15K]-6\Delta_f H_m^\ominus[\text{o-HNBA},s,298.15K]$$
$$-2\Delta_f H_m^\ominus[\text{phen}\cdot H_2O,s,298.15K]$$

知

$$\Delta_f H_m^\ominus[[\text{Sm(o-NBA)}_3\text{phen}]_2,s,298.15K]$$
$$=[252.49-6\times(-92.31)-14\times(-285.830)+2\times(-2870.2)+6\times(-399.0)$$
$$+2\times(-391.34)]\pm[\sqrt{1.60^2+(6\times0.10)^2+(14\times0.040)^2+(6\times0.63)^2+(2\times2.98)^2}]$$
$$=-(4109.2\pm7.3)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

8-6[260]　(1) $\Delta_{dil}H_m^\ominus=\Delta_s H_m^\ominus(\text{diluted})-\Delta_s H_m^\ominus(\text{concentrated})$

$$\Delta_{dil}H_m^\ominus=\Delta_s H_m^\ominus(m=1.00\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})-\Delta_s H_m^\ominus(m=27.78\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$$
$$\Delta_{dil}H_{(27.78\to1.000)}^\ominus=\Delta_{dil}H_{(27.78\to0)}^\ominus-\Delta_{dil}H_{L(27.78\to0)}^\ominus=-\phi_{L(27.78\to0)}+\phi_{L(1.000\to0)}$$
$$=-26.230+1.695=-24.535\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_s H_m^\ominus(6) = \Delta_s H_m^\ominus(m = 27.78\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) = \Delta_s H_m^\ominus(m = 1.000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}) - \Delta_{dil} H_m^\ominus(27.78 \rightarrow 1.000)$$

$$= [-74.843 - (-24.535)]\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = -50.31\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_s H_m^\ominus(2) + \Delta_s H_m^\ominus(3) + \Delta_s H_m^\ominus(4) - \Delta_s H_m^\ominus(5) - \Delta_s H_m^\ominus(6) - \Delta_s H_m^\ominus(7)$$

$$= (97.72 - 11.40 - 94.80 + 11.70 + 50.31 + 160.96) \pm \sqrt{1.05^2 + 0.08^2 + 0.34^2 + 0.93^2 + 0.25^2}$$

$$= (214.49 \pm 1.47)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

由

$$\Delta_r H_m^\ominus(1) = \Delta_f H_m^\ominus[[\text{Sm(m-NBA)}_3\text{phen}]_2\cdot 2H_2O, s, 298.15\text{K}] + 6\Delta_f H_m^\ominus[HCl, g, 298.15\text{K}] + 12\Delta_f H_m^\ominus[H_2O, l, 298.15\text{K}] - 2\Delta_f H_m^\ominus[SmCl_3\cdot 6H_2O, s, 298.15\text{K}] - 6\Delta_f H_m^\ominus[\text{m-HNBA}, s, 298.15\text{K}] - 2\Delta_f H_m^\ominus[\text{phen}\cdot H_2O, s, 298.15\text{K}]$$

知

(2) $\Delta_f H_m^\ominus[(\text{Sm(m-NBA)}_3\text{phen})_2\cdot 2H_2O, s, 298.15\text{K}]$

$$= [214.49 - 6(-92.31) - 12(-285.830) + 2(-2870.2) + 6(-414.0) + 2(-391.34)] \pm [\sqrt{1.472 + (6\times 0.10)2 + (12\times 0.040)2 + (6\times 0.4)2 + (2\times 2.98)2}]$$

$$= -(4808.8 \pm 6.6)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

第9章　聚合/生成反应热动谱的解析

9-1　由

$$\boxed{体系吸热速率} = \boxed{体系放热速率} - \boxed{向环境的放热速率}$$

知

$$C_p m_0 \frac{dT}{dt} = \frac{dH}{dt} - US(T - T_0) = \Delta H m_0^n A e^{-E/RT} - US(T - T_0) \tag{1}$$

热自燃发生时，$\frac{dT}{dt} = 0$，$d\left[\frac{dT}{dt}\right] \Big/ dT = 0$，$T = T_b$，$T_0 = T_{SADT}$，于是有

$$\Delta H m_0^n A e^{-E/RT} = US(T_b - T_{SADT}) \tag{2}$$

$$C_p m_0^n \left(\frac{dT}{dt}\right)' = \Delta H m_0^n A e^{-E/RT_b} \frac{E}{RT_b^2} - US = 0 \tag{3}$$

$$\Delta H m_0^n A e^{-E/RT} \frac{E}{RT_b^2} = US \tag{4}$$

式(2)除以式(4)，得体系自加速分解温度 T_{SADT} 的表达式

$$T_{SADT} = T_b - \frac{RT_b^2}{E} \tag{5}$$

式中，C_p 为反应物的比热容，$J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$；$m_0$ 为反应物的质量，g；n 为反应级数，反应初期视 $n = 1$；$\frac{dT}{dt}$ 为反应物吸热后的温升速率，$K\cdot s^{-1}$；$\frac{dH}{dt}$ 为反应物的放热速率，$J\cdot s^{-1}$；ΔH 为消耗每单位质量反应物所产生的热量，$J\cdot g^{-1}$；A 为初期放热反应的指前因子，s^{-1}；E 为初期放热反应的表观活化能，$J\cdot mol^{-1}$，由反应初期热流数据：$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i$，$T_i(i = 1, 2, \cdots, L)$代入方程 $\ln\left(\frac{dH/dt}{\Delta H_0 m_0}\right) = \ln A - \frac{E}{RT}$ 解得。U 为反应物的传热系数，$J\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}$；$S$ 为体系与环境接触的面积，$J\cdot cm^{-2}\cdot K^{-1}\cdot s^{-1}$；$T$ 为体系温度，K；T_0 为环境温

度,K；T_{SADT} 为自加速分解温度,K；T_b 为热自燃温度,K。

9-2[261]　(1) 由 $\ln\left(\frac{1}{H_\infty}\frac{dH}{dt}\right)=\ln k+n\ln\left(1-\frac{H_i}{H_\infty}\right)$，得

$$n=1,\quad k=2.018\times10^{-3}s^{-1}$$

由 $\Delta G_{\neq}^{\ominus}=RT\ln\left(\frac{RT}{Nkh}\right)$，得

$$\Delta G_{\neq}^{\ominus}=88.408kJ\cdot mol^{-1}$$

(2)

$ClCH_2CH{=}O + H_2NNHCOOC_2H_5 \xrightarrow{快} [ClH_2C{-}CH(OH){-}NHNHCOOC_2H_5] \xrightarrow[-H_2O]{慢} ClCH_2CH{=}NNHCOOC_2H_5 + H_2O$

9-3　$A=9.9\times10^7L\cdot mol^{-1}\cdot s^{-1}$，$E=63.60kJ\cdot mol^{-1}$。

9-4[262]

T/K	k /10^3s^{-1}	n	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln (A/s^{-1})	r	$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta S_{\neq}^{\ominus}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	r
298.15	3.680	0.502	0.999	20.68	2.733	0.999	86.92	17.95	−265.0	0.997
303.15	4.201	0.500	0.998				88.08			
308.15	40798	0.504	0.998				89.24			
313.15	5.416	0.503	0.999				90.41			
318.15	6.189	0.505	0.997				91.55			
323.15	7.026	0.509	0.998				92.69			

9-5[263]

T/K	k /10^3s^{-1}	n	r	E/(kJ·mol^{-1})	ln (A/s^{-1})	r	$\Delta G_{\neq}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta H_{\neq}^{\ominus}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta S_{\neq}^{\ominus}$/(J·mol^{-1}·K^{-1})	r
298.15	1.145	0.964	0.999	40.17	9.424	0.998	89.81	37.60	−175.2	0.998
303.15	1.471	0.970	0.999				90.73			
308.15	1.921	0.970	0.998				91.58			
313.15	2.472	0.984	0.998				92.46			
318.15	3.112	0.997	0.999				93.36			
323.15	4.016	0.981	0.998				94.19			

9-6[264]

T/K	k /10^3 s^{-1}	n	r	E/(kJ • mol^{-1})	ln (A/s^{-1})	r	$\Delta G^{\ominus}_{\neq}$/(kJ • mol^{-1})	$\Delta H^{\ominus}_{\neq}$/(kJ • mol^{-1})	$\Delta S^{\ominus}_{\neq}$/(J • mol^{-1} • K^{-1})	r
292.15	4.8484	0.6032	0.9995	46.87	13.9630	0.9977	84.45	44.4034	−137.0864	0.9975
295.15	5.8918	0.6084	0.9998				84.86			
298.15	7.0017	0.5948	0.9999				85.32			
301.15	8.6890	0.6008	0.9986				85.66			

第 10 章　稀释/结晶动力学

10-1

T/℃	H_∞ /(J • g^{-1})	$\frac{dH}{dt}=H_\infty k\left(1-\frac{H}{H_\infty}\right)^n$			$\frac{dH}{dt}=k_2\left(1-\frac{H}{H_\infty}\right)+a$			$\frac{dH}{dt}=km_\infty(C-C_\infty)+b$	
		k /10^3 s^{-1}	n	r	k_2 /(10^4 J • s^{-1})	α /(10^5 J • s^{-1})	r	k /10^3 s^{-1}	b /(10^6 g • s^{-1})
30	50.86	1.74	1.22	0.997	8.09	−8.01	0.997	1.60	−1.57
30	53.25	1.68	0.307	0.984	12.0	16.8	0.996	4.47	3.15
30	224.2	3.23	0.640	0.996	20.3	11.0	0.991	19.7	0.049
34	256.7	3.68	0.844	0.986	3810	400	0.981	0.408	15.6
34	268.1	5.75	1.38	0.958	7710	−10500	0.822	0.775	−392

10-2[265]

t/s	总反应过程(1) t 时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t 时刻		结晶过程(3) t 时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率 $10^3(dQ/dt)_{1i}$ /(J • s^{-1})	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{2i}$ /(10^3 J • s^{-1})	产热量 $-Q_{3i}$/mJ	产热速率 $-(dQ/dt)_{3i}$ /(10^3 J • s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
150	1624.91	16.56	3810.29	22.45	2185.38	5.90	0.4025
160	1792.22	16.59	4045.13	22.36	2252.91	5.78	0.4149
170	1959.57	16.57	4279.84	22.22	2320.27	5.66	0.4273
180	2126.43	16.50	4505.43	22.05	2379.01	5.55	0.4381
190	2292.37	16.38	4721.98	21.84	2429.62	5.46	0.4474
200	2456.97	16.23	4929.55	21.61	2472.58	5.38	0.4554
210	2619.86	16.04	5128.57	21.36	2508.71	5.32	0.4620
220	2780.68	15.82	5319.29	21.08	2538.61	5.27	0.4675
230	2939.17	15.57	5501.99	20.80	2562.82	5.22	0.4720
240	3095.11	15.31	5676.98	20.50	2581.87	5.19	0.4755
250	3248.26	15.02	5844.56	20.18	2596.30	5.16	0.4781

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量 Q_∞/(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				k_2/(10^{3}J·s^{-1})	a/(10^{4}J·s^{-1})	k_1/10^{3}s^{-1}	b/(10^{7}g·s^{-1})
Zn(Val)SO_4·H_2O	H_2O	C_2H_6O	1023	9.70	1.00	5.39	0.98
(0.0059)	(0.1994)	(1.5800)	1020	9.75	1.50	5.43	1.47
			1015	9.72	2.00	5.44	1.97
			1030	9.69	4.00	5.34	3.88
			1028	9.68	3.70	5.35	3.60
			1017	9.74	2.60	5.44	2.56
		平均值	1022	9.71	2.47	5.40	2.41

10-3[266]

t/s	总反应过程(1) t时刻		溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻		结晶过程(3) t时刻		
	产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{1i}$/(10^{3}J·s^{-1})	产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{2i}$/(10^{3}J·s^{-1})	产热量 Q_{3i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{3i}$/(10^{3}J·s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
365	6358.26	1.3541	3536.17	1.2209	2822.09	1.332	0.8534
370	6430.56	1.3497	3598.03	1.2192	2832.53	1.305	0.8565
375	6501.40	1.3447	3659.80	1.2165	2841.60	1.282	0.8593
380	6570.90	1.3390	3721.39	1.2128	2849.51	1.262	0.8617
385	6638.97	1.3337	3782.39	1.2092	2856.18	1.245	0.8637
390	6705.69	1.3296	3844.04	1.2065	2861.18	1.231	0.8653
395	6771.11	1.3254	3905.15	1.2034	2865.96	1.220	0.8666
400	6835.19	1.3209	3966.09	1.1996	2869.10	1.212	0.8676

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量$-Q_\infty$/(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$		动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$	
				k_2/(10^{3}J·s^{-1})	a/(10^{4}J·s^{-1})	k_1/10^{3}s^{-1}	b/(10^{7}g·s^{-1})
Zn(Thr)SO_4·H_2O	H_2O	C_2H_6O	258	8.4	1	2.87	3.88
(0.0149)	(0.4990)	(1.1850)	255	8.36	2	2.86	7.84
			264	8.45	3.5	2.89	1.33
			260	8.41	2.7	2.87	1.04
			250	8.39	4.1	2.87	1.64
			251	8.47	1.5	2.87	5.98
		平均值	256	8.41	2.47	2.89	3.62

10-4[266]

t/s	总反应过程(1) t 时刻 产热量 Q_{1i}/mJ	总反应过程(1) t 时刻 产热速率 $(dQ/dt)_{1i}$ /(10^3J·s^{-1})	溶剂和稀释剂的混合过程(2) t 时刻 产热量 Q_{2i}/mJ	溶剂和稀释剂的混合过程(2) t 时刻 产热速率 $(dQ/dt)_{2i}$ /(10^3J·s^{-1})	结晶过程(3) t 时刻 产热量 Q_{3i}/mJ	结晶过程(3) t 时刻 产热速率 $(dQ/dt)_{3i}$ /(10^3J·s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
620	3795.91	4.84	5386.55	5.05	−1590.64	−4.94	0.942
630	3823.86	4.69	5427.43	4.94	−1603.57	−4.55	0.950
640	3852.81	4.55	5467.24	4.84	−1614.43	−4.22	0.956
650	3882.81	4.41	5506.03	4.74	−1623.22	−3.95	0.962
660	3908.71	4.28	5543.83	4.64	−1635.12	−3.59	0.969
670	3935.22	4.15	5580.68	4.55	−1645.46	−3.28	0.975
680	3958.76	4.04	5616.63	4.46	−1657.87	−2.91	0.982
690	3980.38	3.92	5651.70	4.38	−1671.32	−2.50	0.990
700	4002.75	3.80	5685.96	4.30	−1683.21	−2.14	0.997

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量 $-Q_\infty$ /(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$ k_2/(10^3J·s^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$ a/(10^4J·s^{-1})	动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$ k_1/10^3s^{-1}	动力学方程 $dm/dt=k_1m_\infty(1-c/c_\infty)+b$ b/(10^7g·s^{-1})
$Zn(Phe)SO_4\cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	272	5.1	2	7.09	7.35
(0.0069)	(0.1994)	(1.4200)	268	5	2.5	7.05	9.33
			269	5.3	1.8	7.45	6.69
			270	5.6	2.8	7.84	10.37
			275	5.5	1.9	7.56	6.91
			272	4.9	2.4	6.81	8.82
		平均值	271	5.23	2.23	7.3	8.25

10-5[266]

t/s	总反应过程(1) t时刻 产热量 Q_{1i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{1i}$ /(10^3 J·s^{-1})	溶剂和稀释剂的混合过程(2) t时刻 产热量 Q_{2i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{2i}$ /(10^3 J·s^{-1})	结晶过程(3) t时刻 产热量 Q_{3i}/mJ	产热速率 $(dQ/dt)_{3i}$ /(10^3 J·s^{-1})	Q_{3i}/Q_∞
200	4925.14	2.009	4934.31	2.738	−9.18	−7.286	0.002
225	5540.08	1.849	5595.13	2.574	−55.06	−7.246	0.012
250	6128.68	1.681	6213.89	2.401	−85.21	−7.200	0.019
275	6645.14	1.519	6789.34	2.230	−144.20	−7.110	0.032
300	7204.62	1.348	7322.60	2.063	−117.98	−7.150	0.026
325	7653.79	1.194	7818.04	1.902	−161.24	−7.084	0.036
350	8091.91	1.045	8268.23	1.752	−176.32	−7.061	0.039
375	8471.84	0.909	8684.86	1.610	−213.02	−7.005	0.047
400	8839.75	0.778	9067.20	1.476	−227.44	−6.983	0.050
415	8840.52	0.736	9280.99	1.402	−440.47	−6.658	0.097
425	8760.01	0.721	9417.43	1.354	−657.43	−6.327	0.145
450	8987.17	0.623	9738.32	1.241	−751.16	−6.184	0.166

m(溶质)/g	m(溶剂)/g	m(稀释剂)/g	总产热量$-Q_\infty$ /(J·g^{-1})	结晶生长过程热动力学方程 $dQ/dt=k_2(1-Q/Q_\infty)+a$ k_2/(10^3 J·s^{-1})	a/(10^4 J·s^{-1})	动力学方程 $dm/dt=k_1 m_\infty(1-c/c_\infty)+b$ k_1/10^3 s^{-1}	b/(10^7 g·s^{-1})
$Zn(Met)SO_4 \cdot H_2O$	H_2O	C_2H_6O	1443	6.8	5	11.25	3.47
(0.0033)	(0.0997)	(2.3700)	1440	6.79	4.5	11.26	3.13
			1450	6.77	5.2	11.15	3.59
			1447	6.82	5.3	11.25	3.66
			1444	6.8	4.7	11.24	4.71
			1449	6.75	4.4	11.12	3.04
		平均值	1446	6.79	4.85	11.21	3.6

10-6　由 BCF 位错理论知晶体生长速率表达式

$$R = k'\sigma \tag{1}$$

式中，R为单位时间t内螺旋生长晶面在垂直方向前进的距离，cm·s^{-1}；k'为R-σ直线关系的斜率；σ为相

对过饱和度（$\sigma > 10^{-2}$）和

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = RA\rho N \tag{2}$$

式中，m 为 t 时已沉积的晶体质量，g；A 为螺旋生长面的面积，cm^2；ρ 为晶体密度，$g \cdot cm^{-3}$；N 为晶粒数，个。

若结晶反应完成后，晶体总析出量为 m_∞（g），单位质量（1g）晶体所含晶粒数为 n，则式(2)中 N 可表达为

$$N = m_\infty n \tag{3}$$

式(1)中 σ 可表达为

$$\sigma = \frac{C - C_\infty}{C_\infty} \tag{4}$$

式中，C 为 t 时的溶质浓度；C_∞ 为 $t = \infty$ 时的溶质浓度。

由式(1)～式(4)联立，得

$$\frac{\mathrm{d}m}{\mathrm{d}t} = k'A\rho N\sigma = k'A\rho m_\infty n\frac{C - C_\infty}{C_\infty} = k_1 m_\infty(C - C_\infty) \tag{5}$$

式中，$k_1 = k'A\rho m_\infty n / C_\infty$，称为晶体生长速率常数，$s^{-1}$。

10-7　因为 HMX 和 RDX 在浓 HNO_3、纯 DMSO、CH_3COCH_3 中的溶解度较大，而在稀 HNO_3、DMSO-H_2O、CH_3COCH_3-H_2O 中的溶解度极小，所以能用“水析结晶”方式析出 HMX 和 RDX。

10-8　由 $\mathrm{d}(\Delta G)/\mathrm{d}r = 8\pi r_{cri}\sigma' + 4\pi r_{cri}^2 \Delta G_\nu = 0$，得 $r_{cri} = -2\sigma'/\Delta G_\nu$。

第 11 章　水合焓的估算和环脲化合物吸湿/水解过程的热行为

11-1[267]　(1)

(2) $E = 114.60 kJ \cdot mol^{-1}$，$A = 10^{14.8} d^{-1}$，$r = 0.9990$。

11-2[268]　根据物理化学原理，对液相反应，压力对凝聚体系的影响很小，可视作在标准压力下进行，即 $\Delta_r H_m = \Delta_r H_m^\ominus$，$\Delta_r S_m = \Delta_r S_m^\ominus$，于是：

对反应(1),由 $\lg K_{(1)} = 2.20$,知 $K^{\ominus}_{(1)} = 10^{2.20} = 158.49$

由 $\Delta_r H_{m(1)} = 112.07\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,知 $\Delta_r H^{\ominus}_{m(1)} = 112.07\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

由热力学公式,知

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m(1)} = -RT\ln K_{(1)} = (-8.314\times 298.15\times 2.303\times 2.2)\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -12.56\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\ \Delta_r S^{\ominus}_{m(1)}$$

$$= \frac{\Delta_r H^{\ominus}_{m(1)} - \Delta_r G^{\ominus}_{m(1)}}{T} = \frac{112.07 - (-12.56)}{298.15}\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 418.01\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

同理,对反应(2),有 $K^{\ominus}_{(2)} = 1.23\times 10^{-3}$, $-\Delta_r H^{\ominus}_{m(2)} = 23.98\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m(2)} = 16.60\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},\ \Delta_r S^{\ominus}_{m(2)} = 24.76\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

对反应(3),有 $K^{\ominus}_{(3)} = 3.00\times 10^{-6}$, $\Delta_r H^{\ominus}_{m(3)} = 53.50\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m(3)} = 32.52\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},\ \Delta_r S^{\ominus}_{m(3)} = 70.38\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

11-3[269] 对反应(1),由 $\lg K_{(1)} = -2.68$,知 $K^{\ominus}_{(1)} = 10^{-2.68} = 2.089\times 10^{-3}$

由热力学公式,知

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m(1)} = -RT\ln K^{\ominus}_{(1)} = -RT\times 2.303\lg K^{\ominus}_{(1)} = [-8.314\times 313\times 2.303\times(-2.68)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$= 16.061\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^{\ominus}_{m(1)} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}_{m(1)} - \Delta_r G^{\ominus}_{m(1)}}{T} = \left(\frac{10.350 - 16.061}{313}\right)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot K^{-1} = -18.25\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

对反应(2),同理,有 $K^{\ominus}_{(2)} = 10^{-3.84} = 14.450\times 10^{-5}$

$$\Delta_r G^{\ominus}_{m(2)} = -RT\ln K^{\ominus}_{(2)} = [-8.314\times 313\times 2.303\times(-3.84)]\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = 23.013\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1},$$

$$\Delta_r S^{\ominus}_{m(2)} = \frac{\Delta_r H^{\ominus}_{m(2)} - \Delta_r G^{\ominus}_{m(2)}}{T} = \left(\frac{31.500 - 23.013}{313}\right)\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 27.11\ \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

11-4[270] 准确。

11-5

11-6

$$\mathrm{O{=}C(N(NO_2)CH(N(NO_2))...)} \xrightarrow{H^+,\ 快} {}^+\mathrm{HO{\cdots}C} \cdots \mathrm{C{\cdots}OH^+} \xrightarrow[慢]{2\,H_2\ddot{O}} \cdots \xrightarrow{快} \cdots$$

$$\xrightarrow[2CO_2]{快} \begin{array}{c} \mathrm{NO_2\quad H\quad NO_2} \\ \mathrm{HN{-}C{-}NH} \\ \mathrm{HN{-}CH{-}NH} \\ \mathrm{NO_2\qquad NO_2} \end{array} \xrightarrow{4N_2O} \begin{array}{c} \mathrm{HO{-}CH{-}OH} \\ \mathrm{HO{-}CH{-}OH} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\mathrm{CHO}\\ |\\ \mathrm{CHO}\end{array} + 2H_2O$$

11-7[271] 推测水存在下 PBX94321 炸药用黏结剂重(2,2,2－三硝基乙醇)缩甲醛和增塑剂 PVAC 受热按下式分解：

$$[(NO_2)_3CCH_2O]_2CH_2 \xrightarrow[\Delta]{H^+} C(NO_2)_3^- + R(NO_2)_2^- + \underset{\underset{HNO_2}{H_2O}}{NO_2^-} + CH_2O + \cdots\cdots$$

和

$$\leftarrow\!\underset{OCOCH_3}{CH_2CH}\!-\!\underset{OCOCH_3}{CH_2CH}\!\rightarrow_n \xrightarrow[\Delta]{H^+,H_2O} \leftarrow\!\underset{OH}{CH_2CH}\!-\!\underset{OH}{CH_2CH}\!\rightarrow_n + CH_3COOH$$

分解产物 $C(NO_2)_3^-$ 使制品变黄，HNO_2 和 CH_3COOH 使引信和包装材料腐蚀。

11-8[272] 表列数据代入非线性等转化率积分方程：

$$\Omega_{iso}(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i}^{n} \sum_{j \neq 1}^{n} \frac{t_i e^{-E_\alpha / RT_{\alpha,i}}}{t_j e^{-E_\alpha / RT_{\alpha,j}}} - n(n-1) \right|$$

得橡皮炸药降解反应表观活化能 E_α 值：

α	t_{air}/h					E_α/(kJ·mol^{-1})	t_{H_2O}/h					E_α/(kJ·mol^{-1})
	363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K		363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K	
0.01	1.52	2.93	7.07	14.50	32.33	86.90	2.45	4.46	9.93	19.08	39.51	79.02
0.02	3.05	5.89	14.21	29.15	65.00	86.95	4.93	8.97	19.97	38.35	79.43	79.00
0.03	4.59	8.88	21.43	43.96	98.00	86.99	7.43	13.52	30.10	57.81	119.76	79.01
0.04	6.16	11.89	28.72	58.91	131.34	86.97	9.96	18.12	40.34	77.48	160.50	79.00

续表

α	t_{air}/h					E_α/(kJ · mol^{-1})	t_{H_2O}/h					E_α/(kJ · mol^{-1})
	363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K		363.15K	354.65K	344.65K	336.65K	328.15K	
0.05	7.73	14.95	36.09	74.02	165.02	86.99	12.51	22.76	50.69	97.36	201.67	79.01
0.06	9.33	18.03	43.53	89.29	199.07	86.98	15.09	27.46	61.15	117.44	243.28	79.01
0.07	10.94	21.15	51.05	104.73	233.48	86.98	17.70	32.20	71.72	137.74	285.33	79.01
0.08	12.57	24.30	58.66	120.33	268.26	86.98	20.34	37.00	82.40	158.26	327.83	79.01
0.09	14.22	27.48	66.35	136.10	303.42	86.98	23.01	41.85	93.20	179.00	370.80	79.00
0.10	15.89	30.70	74.12	152.05	338.97	86.98	25.70	46.75	104.12	199.98	414.25	79.01
0.11	17.57	33.96	81.98	168.17	374.92	86.98	28.43	51.71	115.17	221.18	458.18	79.01
0.12	19.28	37.25	89.93	184.48	411.27	86.98	31.18	56.73	126.33	242.63	502.60	79.01
0.13	21.00	40.58	97.97	200.97	448.04	86.98	33.97	61.80	137.63	264.32	547.54	79.01

静态空气中老化时：$\overline{E_\alpha}=86.97$ kJ · mol^{-1}

水中老化时：$\overline{E_\alpha}=79.01$ kJ · mol^{-1}

后者低于前者 8 kJ · mol^{-1}的事实说明：水对橡皮炸药老化有一定影响。

11-9[273]　(1) 单基发射药：

Berthelot 方程，正常储存

$$\lg t = 29.149 - 0.0622035T$$

湿空气中储存

$$\lg t = 23.4176 - 0.0474256T$$

Semenov 方程，正常储存

$$\ln t = -34.7608 + \frac{18108.5}{T}$$

湿空气中储存

$$\ln t = -22.70 + \frac{13432.1}{T}$$

双基发射药：

Berthelot 方程，正常储存

$$\lg t = 26.8057 - 0.056753T$$

湿空气中储存

$$\lg t = 26.2284 - 0.0553408T$$

Semenov 方程，正常储存

$$\ln t = -29.9794 + \frac{16073.6}{T}$$

湿空气中储存

$$\ln t = -28.9856 + \frac{15659.3}{T}$$

(2)、(3)

发射药类型	T/K	储存条件							
		正常储存				湿空气中储存			
		t_{in}/d	E_α/(kJ · mol^{-1})	A/s^{-1}	$t_{30℃}$/a	$t_{in(H_2O)}$/d	E_α/(kJ · mol^{-1})	A/s^{-1}	$t_{30℃}$/a
单基发射药									
	363.15	42	150.55	$10^{15.10}$	621.1	18	111.67	$10^{9.86}$	34.81
	348.15	360				95			
	338.15	>360				275			
双基发射药									
	363.15	18	133.64	$10^{13.02}$	126.5	15	130.19	$10^{12.59}$	89.75
	348.15	132				118			
	338.15	470				355			

(4) $t_{单基,30℃,正常} > t_{单基,30℃,湿空气}$，$t_{双基,30℃,正常} > t_{双基,30℃,湿空气}$，$E_{单基,30℃,正常} > E_{单基,30℃,湿空气}$，$E_{双基,30℃,正常} > E_{双基,30℃,湿空气}$的事实表明：水对单、双基发射药热分解的行为有较大影响。

第12章　细菌生长过程热动谱的解析

12-1[274]　(1) $k = 2092.16 - 20.4982T + 0.0669386T^2 - 7.28571\times10^{-5}T^3$

(2) $T_{opt} = 309.35$ K，$T_{lowest} = 243.80$ K，$k_{opt} = 0.0346779$ min^{-1}

12-2[274]　(1) $k = 4251 - 41.24162T + 0.133365T^2 - 0.00014375T^3$

(2) $T_{opt} = 311.29$ K，$T_{lowest} = 191.99$K，$k_{opt} = 0.0243165$min^{-1}

12-3[275]　(1) $k = -531.661 + 5.18538T - 0.0168586T^2 + 1.82716\times10^{-5}T^3$

(2) $T_{opt} = 307.56$ K，$T_{lowest} = 248.45$ K，$k_{opt} = 0.02367$min^{-1}

(3) $E_\alpha = 26.17$kJ · mol^{-1}

(4) $\Delta G^{\neq} = 82.91$ kJ · mol^{-1}，$\Delta S^{\neq} = -186.66$ J · K^{-1} · mol^{-1}，$K^{\neq} = 5.659\times10^{15}$

12-4[275]　(1) $k = -354.567 + 3.40746T - 0.0109186T^2 + 1.16667\times10^{-5}T^3$

(2) $T_{opt} = 311.96$K，$T_{lowest} = 280.35$K，$k_{opt} = 0.0339283$min^{-1}

(3) $E_\alpha = 57.77$kJ · mol^{-1}

(4) $\Delta G^{\neq} = 83.34$kJ · mol^{-1}，$\Delta S^{\neq} = -84.106$J · K^{-1} · mol^{-1}，$K^{\neq} = 4.787\times10^{15}$

12-5[276]　$\frac{1}{P} = 1.8313e^{-0.02652t} + 0.0138$

12-6[276]　(1) $\mu = 0.03479 - 0.33751c, r = 0.9999$

(2) $\mu = 0$ 时，$c_{min} = 0.1031 g \cdot mol^{-1}$

12-7[277]　(1) $k = 1.07747 - 0.1003577T + 2.75268 \times^{-3} T^2 - 2.31786 \times 10^{-5} T^3$

(2) $T_{opt} = 50.7℃$，$T_{lowest} = 29.1℃$，$k_{opt} = 0.04435 min^{-1}$

12-8[277]　(1) $k = 0.035811 - 0.021164m - 9.651 \times^{-3} m^2 + 1.130 \times 10^{-3} m^3$

(2) $m_{opt} = 1.48$，$k_{opt} = 0.049665 min^{-1}$

12-9[277]　(1) $k = -13.633561 - 5.3181192 pH - 0.6847230 pH^2 - 0.02916753 pH^3$

(2) $pH_{opt} = 7.15$，$k_{opt} = 0.04768 min^{-1}$

第 13 章　振荡反应热动谱的解析

13-1[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -15.9850 + \frac{6384.69}{T}$

$\ln(t_p/s) = -18.1890 + \frac{6930.32}{T}$

(2) $E_{in} = 53.08 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{in} = 10^{6.94} s^{-1}$

$E_p = 57.62 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_p = 10^{7.90} s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{6.93} s^{-1}$，$k_{p,30℃} = 10^{7.98} s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 86.06 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_p^{\neq} = 55.10 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S_p^{\neq} = -102.13 J \cdot (K \cdot mol)^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 11.3344 - 0.030101 T$

$\lg(t_p/s) = 11.9361 - 0.032664 T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 296.64 K$，$T_{in,isolife,2} = 310.54 K$

$T_{p,isolife,1} = 296.68 K$，$T_{p,isolife,2} = 310.58 K$

13-2[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -11.858 + \frac{5063.5}{T}$

$\ln(t_p/s) = -16.013 + \frac{6288.9}{T}$

(2) $E_{in} = 42.10 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{in} = 10^{5.15} s^{-1}$

$E_p = 52.29 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_p = 10^{6.95} s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{5.14} s^{-1}$，$k_{p,30℃} = 10^{6.94} s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 86.24 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_p^{\neq} = 49.77 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S_p^{\neq} = -102.31 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 9.39518 - 0.024041 T$

$\lg(t_p/s) = 11.1123 - 0.029866 T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 296.48 K$，$T_{in,isolife,2} = 296.44 K$

$T_{p,isolife,1} = 308.52 K$，$T_{p,isolife,2} = 308.49 K$

13-3[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -16.848 + \frac{6589.3}{T}$

$\ln(t_p/s) = -15.2516 + \frac{6155.51}{T}$

(2) $E_{in} = 54.78 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{in} = 10^{7.32} s^{-1}$

$E_p=51.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_p=10^{6.62}\text{s}^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{7.31}\text{s}^{-1}, k_{p,30℃}=10^{6.61}\text{s}^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=87.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=48.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-126.63\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/\text{s})=11.5279-0.031\,009T$

$\lg(t_p/\text{s})=10.9767-0.028\,955T$

(6) $T_{in,isolife,1}=297.07\text{K}, T_{in,isolife,2}=297.13\text{K}$

$T_{p,isolife,1}=310.67\text{K}, T_{p,isolife,2}=310.73\text{K}$

13-4[278] (1) $\ln(t_{in}/\text{s})=-16.0829+\dfrac{5681.63}{T}$

$\ln(t_p/\text{s})=-18.1663+\dfrac{6965.33}{T}$

(2) $E_{in}=47.24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_{in}=10^{6.98}\text{s}^{-1}$

$E_p=57.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_p=10^{7.89}\text{s}^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{6.98}\text{s}^{-1}, k_{p,30℃}=10^{7.88}\text{s}^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=86.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=55.39\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-102.32\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/\text{s})=9.3124-0.026\,901T$

$\lg(t_p/\text{s})=12.0835-0.032\,958T$

(6) $T_{in,isolife,1}=297.52\text{K}, T_{in,isolife,2}=308.30\text{K}$

$T_{p,isolife,1}=297.62\text{K}, T_{p,isolife,2}=308.39\text{K}$

13-5[278] (1) $\ln(t_{in}/\text{s})=-12.9406+\dfrac{5461.45}{T}$

$\ln(t_p/\text{s})=-15.1312+\dfrac{5979.83}{T}$

(2) $E_{in}=45.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_{in}=10^{5.62}\text{s}^{-1}$

$E_p=49.72\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_p=10^{6.57}\text{s}^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{5.61}\text{s}^{-1}, k_{p,30℃}=10^{6.56}\text{s}^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=85.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=47.20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-127.59\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/\text{s})=10.0098-0.025741T$

$\lg(t_p/\text{s})=10.5321-0.028152T$

(6) $T_{in,isolife,1}=298.30\text{K}, T_{in,isolife,2}=308.90\text{K}$

$T_{p,isolife,1}=297.62\text{K}, T_{p,isolife,2}=309.10\text{K}$

13-6[279] (1) $\ln(t_{in}/\text{s})=-16.7144+\dfrac{6391.55}{T}$

$\ln(t_p/\text{s})=-22.3304+\dfrac{7992.22}{T}$

(2) $E_{in}=53.14\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_{in}=10^{7.26}\text{s}^{-1}$

$E_p=66.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, A_p=10^{9.70}\text{s}^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{7.25}\text{s}^{-1}, k_{p,30℃}=10^{9.69}\text{s}^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=84.44\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=63.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-63.67\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/\text{s})=11.1804-0.03061T$

$\lg(t_p/s) = 13.3549 - 0.03827T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 296.05K$, $T_{in,isolife,2} = 306.27K$

$T_{p,isolife,1} = 296.11K$, $T_{p,isolife,2} = 306.33K$

13-7[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -20.5134 + \frac{7594.74}{T}$

$\ln(t_p/s) = -17.0414 + \frac{6502.91}{T}$

(2) $E_{in} = 63.14kJ \cdot mol^{-1}$, $A_{in} = 10^{8.91}s^{-1}$

$E_p = 54.07kJ \cdot mol^{-1}$, $A_p = 10^{7.40}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{8.90}s^{-1}$, $k_{p,30℃} = 10^{7.39}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 85.41kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_p^{\neq} = 51.55kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta S_p^{\neq} = -111.70J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 13.0721 - 0.036601T$

$\lg(t_p/s) = 11.415 - 0.031322T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 293.10K$, $T_{in,isolife,2} = 307.46K$

$T_{p,isolife,1} = 293.18K$, $T_{p,isolife,2} = 307.54K$

13-8[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -12.6173 + \frac{5331}{T}$

$\ln(t_p/s) = -17.8715 + \frac{6836.6}{T}$

(2) $E_{in} = 44.32kJ \cdot mol^{-1}$, $A_{in} = 10^{5.48}s^{-1}$

$E_p = 56.84kJ \cdot mol^{-1}$, $A_p = 10^{7.76}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{5.47}s^{-1}$, $k_{p,30℃} = 10^{7.75}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 86.09kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_p^{\neq} = 54.32kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta S_p^{\neq} = -104.81J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 9.88702 - 0.025493T$

$\lg(t_p/s) = 11.9486 - 0.032704T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 297.10K$, $T_{in,isolife,2} = 305.68K$

$T_{p,isolife,1} = 297.04K$, $T_{p,isolife,2} = 305.64K$

13-9[278]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -4.30157 + \frac{3242.77}{T}$

$\ln(t_p/s) = -25.3079 + \frac{9164.29}{T}$

(2) $E_{in} = 26.96kJ \cdot mol^{-1}$, $A_{in} = 10^{1.87}s^{-1}$

$E_p = 76.19kJ \cdot mol^{-1}$, $A_p = 10^{10.99}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{1.86}s^{-1}$, $k_{p,30℃} = 10^{10.98}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 86.70kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta H_p^{\neq} = 73.67kJ \cdot mol^{-1}$, $\Delta S_p^{\neq} = -42.97J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 7.425922 - 0.015329T$

$\lg(t_p/s) = 15.2751 - 0.043323T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 297.916K$, $T_{in,isolife,2} = 308.38K$

$T_{p,isolife,1} = 297.92K$, $T_{p,isolife,2} = 308.37K$

13-10[278]　(1) $\ln(t_{in}/s)=-13.964+\frac{6001.39}{T}$

$\ln(t_p/s)=-27.8314+\frac{10100.8}{T}$

(2) $E_{in}=49.90kJ\cdot mol^{-1}, A_{in}=10^{6.06}s^{-1}$

$E_p=83.98kJ\cdot mol^{-1}, A_p=10^{12.09}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{6.06}s^{-1}, k_{p,30℃}=10^{12.07}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=88.10kJ\cdot mol^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=81.46kJ\cdot mol^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-21.92J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s)=11.1473-0.028408T$

$\lg(t_p/s)=16.8894-0.047839T$

(6) $T_{in,isolife,1}=298.08K, T_{in,isolife,2}=307.79K$

$T_{p,isolife,1}=298.01K, T_{p,isolife,2}=307.70K$

13-11[278]　(1) $\ln(t_{in}/s)=-22.2474+\frac{8210.97}{T}$

$\ln(t_p/s)=-28.6306+\frac{10339.5}{T}$

(2) $E_{in}=68.27kJ\cdot mol^{-1}, A_{in}=10^{9.66}s^{-1}$

$E_p=85.96kJ\cdot mol^{-1}, A_p=10^{12.43}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{9.65}s^{-1}, k_{p,30℃}=10^{12.46}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=88.11kJ\cdot mol^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=83.44kJ\cdot mol^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-15.41J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s)=13.9299-0.039010T$

$\lg(t_p/s)=17.2367-0.049001T$

(6) $T_{in,isolife,1}=297.59K, T_{in,isolife,2}=307.17K$

$T_{p,isolife,1}=297.95K, T_{p,isolife,2}=307.57K$

13-12[278]　(1) $\ln(t_{in}/s)=-13.0207+\frac{5313.03}{T}$

$\ln(t_p/s)=-19.3384+\frac{7338.06}{T}$

(2) $E_{in}=44.17kJ\cdot mol^{-1}, A_{in}=10^{5.65}s^{-1}$

$E_p=61.01kJ\cdot mol^{-1}, A_p=10^{8.40}s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃}=10^{5.65}s^{-1}, k_{p,30℃}=10^{8.39}s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq}=86.55kJ\cdot mol^{-1}, \Delta H_p^{\neq}=58.49kJ\cdot mol^{-1}, \Delta S_p^{\neq}=-92.56J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s)=9.58851-0.025169T$

$\lg(t_p/s)=12.6585-0.0347751T$

(6) $T_{in,isolife,1}=298.22K, T_{in,isolife,2}=307.41K$

$T_{p,isolife,1}=298.17K, T_{p,isolife,2}=307.35K$

13-13[278]　(1) $\ln(t_{in}/s)=-15.6399+\frac{6200.14}{T}$

$\ln(t_p/s)=-23.2791+\frac{8374.74}{T}$

(2) $E_{in}=51.55kJ\cdot mol^{-1}, A_{in}=10^{6.79}s^{-1}$

$E_p = 69.63 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_p = 10^{10.11} s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{6.78} s^{-1}$，$k_{p,30℃} = 10^{10.10} s^{-1}$

(4) $\Delta G_p^{\neq} = 85.24 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_p^{\neq} = 67.11 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S_p^{\neq} = -59.82 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 10.9738 - 0.029\ 297T$

$\lg(t_p/s) = 13.8844 - 0.039\ 563\ 1T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 298.25K$，$T_{in,isolife,2} = 308.17K$

$T_{p,isolife,1} = 298.22K$，$T_{p,isolife,2} = 308.21K$

13-14　(1) 视 $k_{in,30°C}/s^{-1}$ 为评估指标，振荡反应性质递减顺序为：Trp > Glu > Arg > Lrs > Leu > Tyr > Cys > Ser > His > Gly > Thr > Met。

(2) $\Delta S^{\neq} < 0$，$\Delta H^{\neq} > 0$，使 $\Delta G^{\neq} > 0$，说明该振荡反应必须在 0°C 以上加温条件下才能进行。

(3) E_{in} 和 $E_p < 65.00 kJ \cdot mol^{-1}$，说明该体系的振荡反应在室温下易于进行。

13-15[279]　(1) $\ln(t_{in}/s) = 5.75349 + \frac{1348.58}{T}$

$\ln(t_{p,1}/s) = -4.56169 + \frac{4331.43}{T}$

$\ln(t_{p,2}/s) = -8.91346 + \frac{5569.09}{T}$

(2) $E_{in} = 11.21 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{in} = 10^{-2.50} s^{-1}$

$E_{p,1} = 36.01 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{p,1} = 10^{1.98} s^{-1}$

$E_{p,2} = 46.301 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{p,2} = 10^{3.87} s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{-2.50} s^{-1}$，$k_{p,1,30℃} = 10^{1.97} s^{-1}$，$k_{p,2,30℃} = 10^{3.86} s^{-1}$

(4) $\Delta G_{p,1}^{\neq} = 98.81 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_{p,1}^{\neq} = 33.49 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S_{p,1}^{\neq} = -215.46 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 6.3350 - 0.006280T$

$\lg(t_{p,1}/s) = 10.3363 - 0.020151T$

$\lg(t_{p,2}/s) = 11.9682 - 0.0259241T$

(6) $T_{in,isolife,1} = 299.83K$，$T_{in,isolife,2} = 311.05K$

$T_{p,1,isolife,1} = 299.94K$，$T_{p,1,isolife,2} = 311.14K$

$T_{p,2,isolife,1} = 299.90K$，$T_{p,2,isolife,2} = 311.09K$

13-16[279]　(1) $\ln(t_{in}/s) = -14.3647 + \frac{7699.72}{T}$

$\ln(t_{p,1}/s) = -27.6749 + \frac{11379.8}{T}$

$\ln(t_{p,2}/s) = -32.4975 + \frac{12740.4}{T}$

(2) $E_{in} = 64.02 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{in} = 10^{6.24} s^{-1}$

$E_{p,1} = 94.61 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{p,1} = 10^{12.02} s^{-1}$

$E_{p,2} = 105.921 kJ \cdot mol^{-1}$，$A_{p,2} = 10^{14.11} s^{-1}$

(3) $k_{in,30℃} = 10^{6.23} s^{-1}$，$k_{p,1,30℃} = 10^{12.00} s^{-1}$，$k_{p,2,30℃} = 10^{14.10} s^{-1}$

(4) $\Delta G_{p,1}^{\neq} = 99.14 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H_{p,1}^{\neq} = 92.09 kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S_{p,1}^{\neq} = -23.26 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

(5) $\lg(t_{in}/s) = 15.819 - 0.036\ 368T$

$$\lg(t_{p,1}/s) = 20.5806 - 0.053\,749\,1T$$

$$\lg(t_{p,2}/s) = 22.3933 - 0.060\,210\,1T$$

(6) $T_{in,isolife,1} = 299.16K$，$T_{in,isolife,2} = 307.36K$

$T_{p,1,isolife,1} = 299.16K$，$T_{p,1,isolife,2} = 307.36K$

$T_{p,2,isolife,1} = 299.09K$，$T_{p,2,isolife,2} = 307.27K$

第 14 章　微量热法测材料的比热容

14-1[239]　用 RD496—2000 测定比热容，有三种方法：

(1) 用 Joule 池，通过标定电源选定功率，升高试样温度。在相同实验条件下无论焦耳池是否装入试样、试样是多少，稳定后 Joule 池的温升是相同的。稳定后，切断标定电源，使温度逐渐恢复。Joule 池内不放试样，测量切断加热后的放热量 Q_0。再测放入质量为 m_B 的标准样品后的放热量 Q_B，最后测放入质量为 m_X 的试样后的放热量 Q_X。

因标准样品的发热量为

$$Q_B = Q_B - Q_0 = m_B \cdot C_B$$

试样的发热量为

$$Q_X = Q_X - Q_0 = m_X \cdot C_X$$

故试样的比热容为

$$C_X = \frac{Q_X \cdot m_B}{Q_B \cdot m_X} \cdot C_B$$

(2) 用 Pellier 效应加热试样，测量原理与用 Joule 池测量相同，数据处理方法也相同，仅在仪器使用上有所不同：

① 用标准池；

② 仪器用 Pellier 补偿方法对试样加热，同样也可以冷却。实验前要打开 CK2000 测控箱后面板上的小门，将 CT1 测量插头插到 π 方向，并确认 Iπ 插头插在 P1 位置上。

实验开始后打开操作界面上 Iπ 菜单，设置 Iπ 数值(一般在 10mA 左右)，选择输出极性为“＋”(也可为“－”，以使样品降温)。

放入样品池至基线大体稳定后，点亮输出开关。开始加热到再度平直(一般与用 Joule 池相仿，约 1h 后)，点击输出键，关闭 Iπ 输出，开始量热。此方法同样需要用标准与试样比对。

(3) 控制炉体温度升高 ΔT，测量不平衡热，用空白实验比较来消除实验器具和仪器自身不平衡影响，求出 ΔQ。按下式计算比热容：

$$C_X = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \cdot \frac{1}{m_X}$$

式中，m_X 为试样质量；ΔT 为炉体温度升高，由设定 TL 程控升温参数获得，一般以数摄氏度为限，升温速率按最高速率 $50℃ \cdot h^{-1}$ 设定。

三种方法中，方法(1)、(2)的升温幅度较小，须用标准样比对得到结果，而方法(3)升温以数摄氏度计，无须标样，可直接得结果。

14-2

BTATz 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−3.23	−11.09	−0.073
290.00	−2.02	−6.87	−0.028
295.00	−0.78	−2.66	−0.004
300.00	0.47	1.56	−0.001
305.00	1.74	5.77	−0.020
310.00	3.03	9.98	−0.059
315.00	4.35	14.18	−0.120
320.00	5.68	18.38	−0.200
325.00	7.03	22.58	−0.303
330.00	8.41	26.77	−0.427
335.00	9.80	30.96	−0.571
340.00	11.21	35.15	−0.736
345.00	12.65	39.34	−0.922
350.00	14.10	43.52	−1.130

14-3

DNTF 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.0	−2.050	−7.029	−0.046
290.0	−1.284	−4.367	−0.018
295.0	−0.502	−1.691	−0.003
300.0	0.298	0.996	−0.001
305.0	1.114	3.695	−0.013
310.0	1.948	6.405	−0.038
315.0	2.798	9.127	−0.077
320.0	3.666	11.859	−0.129
325.0	4.550	14.602	−0.195
330.0	5.452	17.355	−0.275
335.0	6.371	20.118	−0.369
340.0	7.306	22.890	−0.476
345.0	8.259	25.672	−0.598
350.0	9.228	28.462	−0.733

14-4

HNIW 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.0	−3.742	−12.840	−0.084
290.0	−2.346	−7.979	−0.032
295.0	−0.917	−3.092	−0.005
300.0	0.545	1.821	−0.002
305.0	2.039	6.762	−0.023
310.0	3.566	11.730	−0.070
315.0	5.126	16.730	−0.142
320.0	6.719	21.75	−0.240
325.0	8.344	26.80	−0.365
330.0	10.000	31.88	−0.516
335.0	11.690	36.98	−0.695
340.0	13.420	42.11	−0.900
345.0	15.170	47.27	−1.134

14-5

BAMO/AMMO 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
284.0	−6.416	−22.045	−0.156
289.0	−4.176	−14.226	−0.065
294.0	−1.906	−6.439	−0.013
299.0	0.393	1.316	−0.0006
314.0	7.469	24.405	−0.194
319.0	9.887	32.045	−0.335
324.0	12.335	39.658	−0.514
329.0	14.812	47.245	−0.731
334.0	17.319	54.808	−0.987
339.0	19.856	62.346	−1.280
344.0	22.422	69.861	−1.610

14-6[248]

1,2,4-三唑硝酸盐的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−2.45	−8.42	−0.055
290.00	−1.53	−5.22	−0.021
295.00	−0.60	−2.02	−0.003
300.00	0.35	1.18	−0.001
305.00	1.32	4.39	−0.015
310.00	2.31	7.60	−0.045
315.00	3.31	10.81	−0.091
320.00	4.33	14.02	−0.153
325.00	5.37	17.23	−0.231
330.00	6.42	20.44	−0.325
335.00	7.49	23.66	−0.436
340.00	8.58	26.88	−0.562
345.00	9.68	30.1	−0.704
350.00	10.80	33.32	−0.863

14-7[248]

1,2,3-三唑硝酸盐的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
290.00	−2.18	−7.31	0.012
295.00	−0.87	−2.86	0.039
300.00	0.44	1.58	0.044
305.00	1.78	6.00	0.026
310.00	3.14	10.41	−0.014
315.00	4.51	14.81	−0.076
320.00	5.90	19.19	−0.160
325.00	7.30	23.55	−0.265
330.00	8.73	27.90	−0.392
335.00	10.17	32.24	−0.542
340.00	11.63	36.57	−0.712
345.00	13.11	40.89	−0.904
350.00	14.60	45.19	−1.118

14-8[280]

3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑硝酸盐的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
285.00	−2.86	−9.79	−0.073
290.00	−1.78	−6.03	−0.033
295.00	−0.69	−2.29	−0.012
300.00	0.42	1.43	−0.010
305.00	1.54	5.14	−0.027
310.00	2.67	8.83	−0.062
315.00	3.82	12.50	−0.115
320.00	4.98	16.15	−0.186
325.00	6.16	19.79	−0.276
330.00	7.34	23.41	−0.384
335.00	8.54	27.02	−0.510
340.00	9.76	30.62	−0.654
345.00	10.98	34.20	−0.817
350.00	12.22	37.77	−0.996

14-9[281]

3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑二硝酰胺盐的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
290.00	−2.18	−7.31	0.012
295.00	−0.87	−2.86	0.039
300.00	0.44	1.58	0.044
305.00	1.78	6.00	0.026
310.00	3.14	10.41	−0.014
315.00	4.51	14.81	−0.076
320.00	5.90	19.19	−0.160
325.00	7.30	23.55	−0.265
330.00	8.73	27.90	−0.392
335.00	10.17	32.24	−0.542
340.00	11.63	36.57	−0.712
345.00	13.11	40.89	−0.904
350.00	14.60	45.19	−1.118

14-10

NNHT 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
285.00	−2.80	−9.59	−0.063
290.00	−1.75	−5.96	−0.024
295.00	−0.68	−2.31	−0.004
300.00	0.41	1.36	−0.001
305.00	1.52	5.02	−0.017
310.00	2.64	8.69	−0.052
315.00	3.79	12.36	−0.104
320.00	4.95	16.02	−0.175
325.00	6.13	19.68	−0.264
330.00	7.32	23.32	−0.372
335.00	8.53	26.95	−0.498
340.00	9.74	30.56	−0.641
345.00	10.98	34.15	−0.803
350.00	12.22	37.72	−0.983

14-11[282]

DHT 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
285.00	−2.42	−8.15	−0.013
290.00	−1.52	−5.04	0.022
295.00	−0.62	−1.94	0.041
300.00	0.30	1.14	0.044

14-12[283]

NTO 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
283.00	−2.10	−7.24	−0.055
288.00	−1.42	−4.84	−0.024
293.00	−0.72	−2.45	−0.006

续表

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
398.00	−0.02	−0.07	−0.000
303.00	0.69	2.30	−0.006
308.00	1.41	4.66	−0.023
313.00	2.14	7.01	−0.052
318.00	2.88	9.35	−0.093
323.00	3.63	11.68	−0.146
328.00	4.38	14.00	−0.210
333.00	5.15	16.31	−0.286
338.00	5.92	18.62	−0.373
343.00	6.70	20.91	−0.472
348.00	7.49	23.20	−0.582

14-13[284]

GNTO 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
273.00	−5.50	−19.27	−0.24
293.00	−1.16	−3.91	−0.01
313.00	3.42	11.20	−0.08
333.00	8.24	26.10	−0.46
353.00	13.28	40.82	−1.13
373.00	18.56	55.37	−2.09
393.00	24.08	69.77	−3.34
413.00	29.83	84.04	−4.88
433.00	35.81	98.18	−6.70
453.00	42.03	112.22	−8.80
473.00	48.48	126.15	−11.19
493.00	55.17	139.99	−13.85

14-14

CL-14 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−2.66	−10.10	0.302
290.00	−1.52	−6.18	0.357
295.00	−0.35	−2.24	0.393
300.00	0.84	1.72	0.409
305.00	2.06	5.69	0.406
310.00	3.29	9.66	0.382
315.00	4.55	13.64	0.340
320.00	5.82	17.61	0.277
325.00	7.11	21.57	0.195
330.00	8.42	25.51	0.094
335.00	9.74	29.44	−0.027
340.00	11.07	33.34	−0.168
345.00	12.42	37.22	−0.327
350.00	13.77	41.06	−0.506

14-15[285]

RDX 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−6.67	−22.79	−0.122
290.00	−4.20	−14.18	−0.029
295.00	−1.67	−5.51	0.022
300.00	0.94	3.25	0.028
305.00	3.61	12.08	−0.009
310.00	6.34	20.97	−0.090
315.00	9.14	29.94	−0.216
320.00	12.01	38.97	−0.388
325.00	14.94	48.06	−0.604
330.00	17.94	57.22	−0.866
335.00	21.00	66.44	−1.174
340.00	24.13	75.72	−1.528
345.00	27.33	85.05	−1.929

14-16

2,4-DNAN 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−2.88	−9.73	−0.023
290.00	−1.81	−6.02	0.018
295.00	−0.73	−2.32	0.040
300.00	0.36	1.36	0.044
305.00	1.47	5.02	0.029
310.00	2.59	8.66	−0.003
315.00	3.72	12.29	−0.054
320.00	4.86	15.90	−0.123
325.00	6.02	19.50	−0.210
330.00	7.19	23.08	−0.315
335.00	8.38	26.65	−0.437
340.00	9.58	30.20	−0.578
345.00	10.79	33.74	−0.736
350.00	12.01	37.27	−0.912

14-17

GUDN 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
285.00	−3.31	−11.29	−0.116
290.00	−2.06	−6.94	−0.071
295.00	−0.79	−2.60	−0.048
300.00	0.50	1.72	−0.047
305.00	1.80	6.03	−0.067
310.00	3.12	10.33	−0.109
315.00	4.46	14.62	−0.172
320.00	5.82	18.90	−0.257
325.00	7.20	23.17	−0.363
330.00	8.59	27.42	−0.491
335.00	10.00	31.67	−0.639
340.00	11.43	35.91	−0.809
345.00	12.88	40.14	−1.000
350.00	14.35	44.36	−1.213

14-18[286]　(1) $n=0$ 时,FOX-7 的绝热至爆时间 $t=78.9$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=88.9$s。
(2)

FOX-7 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−2.6136	−0.0090	−0.0680
293.0	−0.9005	−0.0030	−0.0078
303.0	0.8594	0.0029	−0.0069
313.0	2.6662	0.0087	−0.0649
323.0	4.5198	0.0146	−0.1813
333.0	6.4204	0.0204	−0.3559
343.0	8.3678	0.0261	−0.5882
353.0	10.3620	0.0318	−0.8780

14-19[287]　(1) $n=0$ 时,G(FOX-7)的绝热至爆时间 $t=14.0$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=15.7$s。
(2)

G(FOX-7)的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−4.1559	−0.0143	−0.1084
293.0	−1.4386	−0.0049	−0.0125
303.0	1.3775	0.0046	−0.0111
313.0	4.2814	0.0140	−0.1041
323.0	7.2623	0.0234	−0.2912
333.0	10.3091	0.0327	−0.5715
343.0	13.4110	0.0419	−0.9443
353.0	16.5569	0.0509	−1.4081

(3) 热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=98.6$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=183.4$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=137.4$kJ·mol^{-1}。

14-20[288]　(1) $n=0$ 时,K(FOX−7)·H_2O 的绝热至爆时间 $t=15.7$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=16.8$s。

(2)

K(FOX-7)·H_2O的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.1299	−0.0108	−0.0815
293.0	−1.0787	−0.0036	−0.0094
303.0	1.0291	0.0034	−0.0083
313.0	3.1893	0.0104	−0.0777
323.0	5.3976	0.0174	−0.2168
333.0	7.6497	0.0242	−0.4251
343.0	9.9412	0.0310	−0.7015
353.0	12.2537	0.0382	−1.2309

(3)热分解过程中峰温处的活化熵$\Delta S^{\neq}=97.1$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓$\Delta H^{\neq}=183.4$kJ·mol^{-1}、活化自由能$\Delta G^{\neq}=136.2$kJ·mol^{-1}。

14-21[289] (1)$n=0$时,Rb(FOX-7)·H_2O的绝热至爆时间$t=5.8$s;$n=2$时,绝热至爆时间$t=6.4$s。

(2)

Rb(FOX-7)·H_2O的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.2324	−11.1250	−0.0841
293.0	−1.1127	−3.7647	−0.0097
303.0	1.0610	3.5300	−0.0086
313.0	3.2889	10.7635	−0.0801
323.0	5.5708	17.9394	−0.2236
333.0	7.9068	25.0615	−0.4387
343.0	10.2968	32.1328	−0.7247
353.0	12.7410	39.1562	−1.0812

(3)热分解过程中峰温处的活化熵$\Delta S^{\neq}=30.9$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓$\Delta H^{\neq}=158.5$kJ·mol^{-1}、活化自由能$\Delta G^{\neq}=143.8$kJ·mol^{-1}。

14-22[290] (1)$n=0$时,Cs(FOX-7)·H_2O的绝热至爆时间$t=9.9$s;$n=2$时,绝热至爆时间$t=10.5$s。

(2)

$Cs(FOX-7) \cdot H_2O$ 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−2.9722	−10.2296	−0.0772
293.0	−1.0215	−3.4561	−0.0089
303.0	0.9725	3.2356	−0.0079
313.0	3.0100	9.8510	−0.0733
323.0	5.0909	16.3947	−0.2046
333.0	7.2151	22.8712	−0.4010
343.0	9.3827	29.2845	−0.6618
353.0	11.5937	35.6381	−0.9865

(3) 热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=61.2$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=175.5$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=160.7$kJ·mol^{-1}。

14-23[291]　(1) $n=0$ 时，AHDNE 的绝热至爆时间 $t=59.2$s。

(2)

AHDNE 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.2075	−11.0407	−0.0829
293.0	−1.0908	−3.6907	−0.0095
303.0	1.0278	3.4195	−0.0083
313.0	3.1484	10.3052	−0.0771
323.0	5.2711	16.9807	−0.2137
333.0	7.3957	23.4588	−0.4161
343.0	9.5224	29.7511	−0.6823
353.0	11.6510	35.8684	−1.0105

(3) 热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=122.3$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=157.1$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=110.2$kJ·mol^{-1}。

14-24　(1) $n=0$ 时，K(AHDNE)的绝热至爆时间 $t=75.5$s。

（2）

K（AHDNE）的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.1030	−10.6799	−0.0806
293.0	−1.0653	−3.6043	−0.0093
303.0	1.0132	3.3709	−0.0082
313.0	3.1326	10.2523	−0.0764
323.0	5.2929	17.0458	−0.2129
333.0	7.4940	23.7568	−0.4170
343.0	9.7360	30.3901	−0.6878
353.0	12.0188	36.9502	−1.0246

（3）热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=127.7\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}=186.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=130.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

14-25[292]　（1）$n=0$ 时，APHDNE 的绝热至爆时间 $t=253.2\text{s}$；$n=2$ 时，绝热至爆时间 $t=309.4\text{s}$。

（2）

APHDNE 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−5.3772	−18.5054	−0.1401
293.0	−1.8576	−6.2847	−0.0162
303.0	1.7774	5.9132	−0.0143
313.0	5.5277	18.0898	−0.1344
323.0	9.3935	30.2463	−0.3761
333.0	13.3746	42.3840	−0.7392
343.0	17.4712	54.5040	−1.2237
353.0	21.6831	66.6074	−1.8293

（3）热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=253.0\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$、活化焓 $\Delta H^{\neq}=279.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=157.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

14-26[293]　（1）$n=0$ 时，1-氨基-1-甲胺基-2，2-二硝基乙烯的绝热至爆时间 $t=215.4\text{s}$。

(2)

1-氨基-1-甲胺基-2,2-二硝基乙烯的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−2.9504	−0.0102	−0.0769
293.0	−1.0185	−0.0034	−0.0089
303.0	0.9729	0.0032	−0.0079
313.0	3.0188	0.0099	−0.0735
323.0	5.1142	0.0165	−0.2053
333.0	7.2542	0.0230	−0.4026
343.0	9.4339	0.0294	−0.6649
353.0	11.6483	0.0358	−0.9912

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=137.5$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=230.7$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=160.7$kJ·mol^{-1}。

14-27[294]　(1)$n=0$ 时,1-氨基-1-乙胺基-2,2-二硝基乙烯的绝热至爆时间 $t=1.38$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=1.40$s。

(2)

1-氨基-1-乙胺基-2,2-二硝基乙烯的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.1886	−10.9909	−0.0782
293.0	−1.0966	−3.7158	−0.0078
303.0	1.0453	3.4833	−0.0101
313.0	3.2413	10.6251	−0.0843
323.0	5.4957	17.7265	−0.2299
333.0	7.8127	24.8029	−0.4467
343.0	10.1964	31.8683	−0.7344
353.0	12.6512	38.9356	−1.0930

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=120.6$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=170.5$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=120.9$kJ·mol^{-1}。

14-28[295]　(1)$n=0$ 时,DNDZ 的绝热至爆时间 $t=263.9$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=289.6$s。

(2)

DNDZ 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.0507	−0.0105	−0.0794
293.0	−1.0506	−0.0036	−0.0091
303.0	1.0022	0.0033	−0.0081
313.0	3.1079	0.0102	−0.0757
323.0	5.2663	0.0170	−0.2113
333.0	7.4775	0.0237	−0.4147
343.0	9.7415	0.0304	−0.6852
353.0	12.0583	0.0371	−1.0225

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=219.6$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=272.1$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=156.7$kJ·mol^{-1}。

14-29[296]　(1)$n=0$ 时,K(DNDZ)的绝热至爆时间 $t=158.0$s。

(2)

K(DNDZ)的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.4423	−0.0118	−0.0896
293.0	−1.1875	−0.0040	−0.0103
303.0	1.1340	0.0038	−0.0092
313.0	3.5177	0.0115	−0.0856
323.0	5.9590	0.0192	−0.2392
333.0	8.4536	0.0268	−0.4692
343.0	10.9967	0.0343	−0.7748
353.0	13.5839	0.0418	−1.1553

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=17.6$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=152.2$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=143.6$kJ·mol^{-1}。

14-30　(1)$n=0$ 时,DNMDZ 的绝热至爆时间 $t=152.2$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=162.4$s。

(2)

DNMDZ 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
283.0	−3.2471	−11.1752	−0.0845
293.0	−1.1193	−3.7869	−0.0097
303.0	1.0687	3.5555	−0.0086
313.0	3.3169	10.8550	−0.0807
323.0	5.6253	18.1142	−0.2256
333.0	7.9939	25.3356	−0.4429
343.0	10.4227	32.5215	−0.7322
353.0	12.9117	39.6738	−1.0932

(3) 热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=-52.6$J · mol^{-1} · K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=125.9$kJ · mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=152.2$kJ · mol^{-1}。

14-31　(1) $n=0$ 时,DNDP 的绝热至爆时间 $t=198.3$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=214.1$s。

(2)

DNDP 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J · mol^{-1} · K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ · mol^{-1})
283.0	−3.0905	−10.6366	−0.0804
293.0	−1.0634	−3.5976	−0.0093
303.0	1.0135	3.3718	−0.0082
313.0	3.1399	10.2761	−0.0765
323.0	5.3161	17.1194	−0.2135
333.0	7.5418	23.9054	−0.4187
343.0	9.8173	30.6376	−0.6914
353.0	12.1424	37.3190	−1.0313

(3) 热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=96.9$J · mol^{-1} · K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=199.8$kJ · mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=151.1$kJ · mol^{-1}。

14-32　(1) $n=0$ 时,DNDH 的绝热至爆时间 $t=33.6$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=35.1$s。

(2)

DNDH 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.1821	−10.9511	−0.0829
293.0	−1.0999	−3.7214	−0.0096
303.0	1.0530	3.5034	−0.0085
313.0	3.2768	10.7236	−0.0796
323.0	5.5715	17.9394	−0.2230
333.0	7.9369	25.1511	−0.4384
343.0	10.3732	32.3590	−0.7260
353.0	12.8803	39.5633	−1.0856

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=399.7$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=335.3$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=141.9$kJ·mol^{-1}。

14-33　(1) $n=0$ 时,DDNI 的绝热至爆时间 $t=14.5$s;$n=2$ 时,绝热至爆时间 $t=16.3$s。

(2)

DDNI 的热力学函数

T/K	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	$G_T-G_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})
283.0	−3.2165	−11.0696	−0.0838
293.0	−1.1119	−3.7618	−0.0097
303.0	1.0645	3.5417	−0.0086
313.0	3.3128	10.8411	−0.0805
323.0	5.6328	18.1368	−0.2254
333.0	8.0246	25.4289	−0.4432
343.0	10.4882	32.7177	−0.7340
353.0	13.0236	40.0033	−1.0976

(3)热分解过程中峰温处的活化熵 $\Delta S^{\neq}=348.2$J·mol^{-1}·K^{-1}、活化焓 $\Delta H^{\neq}=289.5$kJ·mol^{-1}、活化自由能 $\Delta G^{\neq}=132.5$kJ·mol^{-1}。

14-34[296]　(1) $C_{p,m}$(J·K^{-1}·mol^{-1}) $=117.80909+67.31264X+7.28686X^2-1.2219X^3-7.0761X^4$,此处 $X=(T-226.5)/146.5$。

(2)

T /K	C_p /(J·K^{-1}·mol^{-1})	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J·K^{-1}·mol^{-1})
80	51.929	−22.175	−120.019
85	54.534	−21.909	−116.792
90	57.073	−21.630	−113.603
95	59.550	−21.339	−110.450
100	61.972	−21.035	−107.334
105	64.345	−20.719	−104.253
110	66.673	−20.391	−101.206
115	68.963	−20.052	−98.191
120	71.219	−19.702	−95.208
125	73.446	−19.340	−92.256
130	75.649	−18.967	−89.332
135	77.831	−18.584	−86.436
140	79.997	−18.189	−83.567
145	82.150	−17.784	−80.722
150	84.294	−17.368	−77.901
155	86.433	−16.941	−75.102
160	88.570	−16.503	−72.324
165	90.706	−16.055	−69.566
170	92.846	−15.596	−66.826
175	94.992	−15.127	−64.104
180	97.145	−14.646	−61.398
185	99.308	−14.155	−58.707
190	101.482	−13.653	−56.029
195	103.670	−13.140	−53.365
200	105.871	−12.616	−50.713
205	108.088	−12.082	−48.071
210	110.321	−11.536	−45.440
215	112.570	−10.978	−42.817
220	114.837	−10.410	−40.204
225	117.121	−9.830	−37.597
230	119.421	−9.239	−34.998

续表

T /K	C_p /(J・K^{-1}・mol^{-1})	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ・mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J・K^{-1}・mol^{-1})
235	121.739	−8.636	−32.405
240	124.072	−8.021	−29.817
245	126.421	−7.395	−27.235
250	128.784	−6.757	−24.657
255	131.161	−6.107	−22.084
260	133.548	−5.445	−19.514
265	135.946	−4.772	−16.947
270	138.352	−4.086	−14.383
275	140.763	−3.388	−11.823
280	143.177	−2.678	−9.265
285	145.592	−1.956	−6.709
290	148.005	−1.222	−4.156
295	150.413	−0.476	−1.606
298.15	151.925	0.000	0.000
300	152.812	0.282	0.943
305	155.199	1.052	3.488
310	157.569	1.834	6.031
315	159.920	2.628	8.571
320	162.246	3.433	11.108
325	164.544	4.250	13.641
330	166.808	5.078	16.170
335	169.033	5.918	18.696
340	171.215	6.769	21.216
345	173.348	7.630	23.731
350	175.427	8.502	26.240
355	177.444	9.384	28.743
360	179.396	10.276	31.239
365	181.274	11.178	33.726
370	183.072	12.089	36.205
375	184.785	13.009	37.674

14-35[297] (1) 在 78K 到 214K 范围内，$C_{p,m}$(J・K^{-1}・mol^{-1}) = 721.31 + 293.82X−45.119X^2−

$65.422X^3 - 6.7924X^4 + 33.737X^5$,此处 $X = (T-146)/68$。

(2)在 255K 到 363K 范围内,$C_{p,m}(J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) = 1140.1 + 116.42X - 87.927X^2 + 39.022X^3 + 77.236X^4 - 35.700X^5$,此处 $X = (T-309)/54$。

T /K	C_p /(J·K^{-1}·mol^{-1})	$H_T - H_{298.15}$ /(kJ·mol^{-1})	$S_T - S_{298.15}$ /(J·K^{-1}·mol^{-1})
80	418.36	182.97	1000.9
85	444.66	180.82	974.77
90	469.38	178.53	948.65
95	493.01	176.12	922.63
100	515.95	173.60	896.76
105	538.51	170.96	871.04
110	560.88	168.22	845.47
115	583.23	165.36	820.05
120	605.61	162.38	794.75
125	628.04	159.30	769.58
130	650.49	156.10	744.51
135	672.87	152.79	719.54
140	695.08	149.37	694.67
145	716.98	145.84	669.89
150	738.42	142.20	645.22
155	759.25	138.46	620.67
160	779.32	134.61	596.24
165	798.47	130.67	571.97
170	816.59	126.63	547.86
175	833.58	122.50	523.94
180	849.39	118.30	500.23
185	864.00	114.01	476.76
190	877.45	109.66	453.54
195	889.85	105.24	430.58
200	901.37	100.76	407.91
205	912.28	96.226	385.51
210	922.92	91.638	363.40
215	938.88	86.994	341.55
220	949.08	82.271	319.83

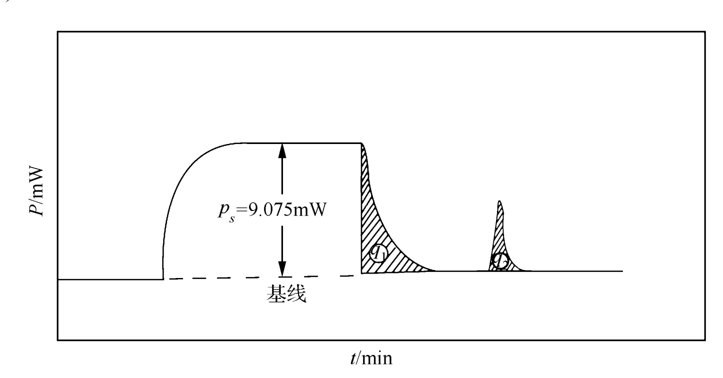
续表

T /K	C_p /(J・K^{-1}・mol^{-1})	$H_T-H_{298.15}$ /(kJ・mol^{-1})	$S_T-S_{298.15}$ /(J・K^{-1}・mol^{-1})
225	999.67	77.426	298.06
230	1100.5	72.186	275.03
235	1196.5	66.430	250.28
235.09	1206.8	66.322	249.82
240	1077.4	60.768	226.43
245	1037.8	55.501	204.71
250	1017.7	50.363	183.95
255	1034.1	45.272	163.79
260	1007.2	40.201	144.09
265	1012.6	35.154	124.87
270	1023.5	30.065	105.85
275	1037.9	24.913	86.937
280	1054.2	19.683	68.091
285	1071.2	14.369	49.283
290	1087.9	8.971	30.507
295	1103.7	3.492	11.773
298.15	1113.0	0.000	0.000
300	1118.1	−2.064	−6.901
305	1131.0	−7.687	−25.491
310	1142.2	−13.371	−43.974
315	1152.0	−19.107	−62.330
320	1160.6	−24.890	−80.542
325	1168.4	−30.712	−98.597
330	1175.8	−36.573	−116.49
335	1183.4	−42.471	−134.23
340	1191.5	−48.408	−151.82
345	1200.8	−54.388	−169.28
350	1211.6	−60.418	−186.63
355	1224.3	−66.507	−203.91
360	1239.1	−72.664	−221.13
365	1256.3	−78.902	−238.34

第 15 章　微量热法测固体材料的热导率

15-1　以自由电子或晶格振动波(声子)作载体,温度梯度作推动力,实现固体或静止液体内部从高温区向低温区传输、交换能量(热量)的过程,称热传导。反应物质传导热能力的性质参数谓之热导率。

15-2　(1)



(2) $P_{平衡}=9.075\text{mW}$, $q_1=[4320.4-(9\times90.76)]\text{mJ}=3.5081\text{mJ}$, $q_2=1.6042\text{mJ}$。

15-3[298]

试　样	$\lambda^{(1)}$	$\lambda_l^{(2)}$	α
聚四氟乙烯	0.251	0.251	0.968
有机玻璃	0.191	0.192	1.063
石英	1.38	1.37	7.449
聚乙烯	0.459	0.460	2.583
JH-9105	0.242		1.234
JOB-9003	0.383		1.972
JO-9159	0.347		1.776
JO-9185	0.376		1.907
JB-9001	0.568		2.705
JOB-9006	0.571		2.702

(1) 298.15K 下的实测值;(2) λ_l 为文献值。

15-4[299]　(1) 由 Luba-Pelt-Grisky 估算式 $\lambda=\dfrac{0.12C_p\rho^{1.33}}{T_m^{0.216}M^{0.300}}$ 知

$$\lambda=\left[\frac{0.12\times1.67\times1.14^{1.33}}{526.15^{0.216}\times15000^{0.300}}\right]\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=0.0034\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

(2) 由热扩散率定义式 $h=\dfrac{\lambda}{C_p\rho}$ 知

$$h=\left(\frac{0.0034}{1.67\times1.14}\right)\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}=17.9\times10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

15-5　$\lambda=\left(\dfrac{0.12\times0.941\times1.8^{1.33}}{403.15^{0.216}\times60000^{0.300}}\right)\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}=0.0025\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

$$h=\left(\frac{0.0025}{0.941\times1.8}\right)\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}=14.8\times10^{-4}\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

15-6　$\lambda = \left(\dfrac{0.12 \times 1.12 \times 2.14^{1.33}}{600.15^{0.216} \times 2290000^{0.300}}\right) \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0011 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0011}{1.121 \times 2.14}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 4.59 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

15-7　$\lambda = \left(\dfrac{0.12 \times 1.40 \times 1.06^{1.33}}{448.15^{0.216} \times 20000^{0.300}}\right) \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0025 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0025}{1.40 \times 1.06}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 16.8 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

15-8　$\lambda = \left(\dfrac{0.12 \times 1.40 \times 1.76^{1.33}}{441.15^{0.216} \times 100000^{0.300}}\right) \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0024 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0024}{1.10 \times 1.76}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 12.4 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

15-9　$\lambda = \left(\dfrac{0.12 \times 1.70 \times 0.990^{1.33}}{443.15^{0.216} \times 500000^{0.300}}\right) \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0011 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0011}{1.70 \times 0.990}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 6.5 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

15-10　$\lambda = \left[\dfrac{0.12 \times 1.30 \times 1.05^{1.33}}{513.15^{0.216} \times 100000^{0.300}}\right] \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0014 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0014}{1.30 \times 1.05}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 10.3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

15-11　$\lambda = \left(\dfrac{0.12 \times 1.05 \times 1.37^{1.33}}{531.15^{0.216} \times 18000^{0.300}}\right) \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0026 \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

$h = \left(\dfrac{0.0026}{1.05 \times 1.37}\right) \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} = 18.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

第 16 章　DSC 法测固体材料的热导率

16-1　(1) $\lambda = \dfrac{3.7287 \times 10^{-5} C_p^{3.0116} \rho^{0.9279}}{T_m^{-0.7652} M^{0.2158}}$

(2)

炸药	M	C_p	ρ	T_m	λ(Exp)	λ(P)	(λ(P)−λ(Exp))/λ(Exp)×100%
HMX	296.16	1.04	1.79	551	0.003172	0.002640	−16.79
RDX	222.12	1.13	1.26	478	0.00209	0.002335	11.73
	222.12	1.13	1.53	478	0.00292	0.002796	−4.24
TNT	227.13	1.13	1.57	356	0.00213	0.002275	6.80
	227.13	1.17	1.65	356	0.00234	0.002645	13.05
PETN	316.14	1.09	1.68	414	0.00251	0.002271	−9.51
BTF	252.10	1.00	1.81	472	0.002092	0.002180	4.19
HNS	450.16	1.00	1.74	590	0.002	0.002199	9.97
Tetryl	287.15	1.05	1.67	403	0.001874	0.002018	7.71
NQ	104.07	1.20	1.71	517	0.00442	0.004646	5.13
TATB	258.17	1.10	1.94	603	0.00481	0.003717	−22.73
DATB	243.14	1.10	1.82	559	0.00259	0.003349	29.29
2,4-DNT	182.14	1.15	1.32	344	0.00263	0.002086	−20.69

16-2　由估算式：$\lambda_{混合物}=\frac{1}{2}\left[x\lambda_1+(1-x)\lambda_2+\frac{\lambda_1\lambda_2}{x\lambda_2+(1-x)\lambda_1}\right]$ 知

$\lambda(60/40-RDX/TNT)$

$=\frac{1}{2}\left(0.6\times0.00292+0.4\times0.00213+\frac{0.00292\times0.00213}{0.6\times0.00213+0.4\times0.00292}\right)J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00257J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$\lambda(50/50-RDX/TNT)$

$=\frac{1}{2}\left(0.5\times0.00292+0.5\times0.00213+\frac{0.00292\times0.00213}{0.5\times0.00213+0.5\times0.00292}\right)J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00249J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$\lambda(40/60-RDX/TNT)$

$=\frac{1}{2}\left(0.4\times0.00292+0.6\times0.00213+\frac{0.00292\times0.00213}{0.4\times0.00213+0.6\times0.00292}\right)J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00242J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

16-3　由

$\lambda(50/50-NTO/ENTO)$

$=\frac{1}{2}\left[0.5\times0.00514+0.5\times0.00267+\frac{0.00514\times0.00267}{0.5\times0.00267+0.5\times0.00514}\right]J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00371J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$\lambda(50/50-CuNTO/PbNTO)$

$=\frac{1}{2}\left[0.5\times0.00318+0.5\times0.00261+\frac{0.00318\times0.00261}{0.5\times0.00261+0.5\times0.00318}\right]J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00288J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

知

$\lambda(25/25/25/25-NTO/ENTO/CuNTO/PbNTO)$

$=\frac{1}{2}\left[0.5\times0.00371+0.5\times0.00288+\frac{0.00371\times0.00288}{0.5\times0.00288+0.5\times0.00371}\right]J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

$=0.00327J\cdot cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$

16-4　由热扩散率定义式：$h=\frac{\lambda}{\rho c}$ 和蓄热系数定义式：$c=\sqrt{c_p\rho\lambda}$ 知：

材料	c_p /(10^{-3}J·kg^{-1}·K^{-1})	ρ /(10^{-3}kg·m^{-3})	λ /(W·m^{-1}·K^{-1})	h /(10^7m^2·s^{-1})	c /(10^{-3}J·m^{-2}·K^{-1}·s$^{-1/2}$)
石英玻璃	0.8409	2.20	1.37	7.40	1.59
有机玻璃	1.517	1.19	0.193	1.07	0.590
聚四氟乙烯	1.122	2.21	0.251	1.01	0.789
高压聚乙烯	1.834	0.971	0.461	2.59	0.906
95/4.3/0.7-HMX/黏结剂-1/钝感剂	1.062	1.84	0.375	1.92	0.856
95/4/1-HMX/黏结剂-2/钝感剂	1.063	1.86	0.371	1.88	0.856

续表

材料	c_p /(10^{-3}J · kg^{-1} · K^{-1})	ρ /(10^{-3}kg · m^{-3})	λ /(W · m^{-1} · K^{-1})	h /($10^7 m^2$ · s^{-1})	c /(10^{-3}J · m^{-2} · K^{-1} · $s^{-1/2}$)
95.59/3.92/0.49-RDX/黏结剂/钝感剂	1.124	1.75	0.234	1.19	0.678
TNT	1.133	1.58	0.203	1.13	0.603
B 炸药	1.084	1.66	0.229	1.28	0.642
双铅-2 推进剂	1.382	1.2	0.230	1.03	0.618
52/25/8/15-NC/NG/TA/黏结剂-1	1.523	1.56	0.214	0.901	0.713
52/26/7/15-NC/NG/TA/黏结剂-2	1.453	1.56	0.205	0.907	0.682
59/29/7/5-NC/NG/DEP/黏结剂	1.435	1.58	0.220	0.968	0.706

16-5　$\lambda=\frac{dH}{dt}\cdot\frac{4l_2l_1}{\pi\Delta Td^2(l_1-l_2)}=\left[\frac{-1.55\times10^{-2}\times4\times4.29\times2.11}{3.1416\times21.2\times5\times5\times(2.11-4.29)}\right]J\cdot s^{-1}\cdot mm^{-1}\cdot K^{-1}$

$=1.55\times10^{-4}J\cdot s^{-1}\cdot mm^{-1}\cdot K^{-1}=0.155W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$

16-6　$\lambda=0.158W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$

16-7　一个面积为 A、厚度为 l 的圆盘试样，一面置于恒定温度 T_0 的冷板，另一面置于带有电加热器的热板。当通过试样的热流 $\dot{Q}$ 稳定后，在试样两面间产生一个恒定的温差 $\Delta T=T_h-T_0$，由于通过一定点的热流速率 $\dot{Q}$ 正比于截面积 A 和该点所取的平面法线的温度梯度 $-\frac{dT}{dl}$；$\dot{Q}=-\lambda A\frac{dT}{dl}=\lambda\frac{A}{l}\Delta T$，式中比例系数 λ 称材料的热导率，所以，只要从实验知 $\dot{Q}$、A、l 和 T，就可由方程 $\lambda=\frac{\dot{Q}l}{A\Delta T}$ 得出试样在该平均温度下的热导率值。

16-8　由单位时间单位面积(A)的热转移量 q 的定义式：

$$q=\frac{\dot{Q}}{A}=\lambda\frac{\Delta T}{l}$$

知

$$\lambda=\left(\frac{l}{A}\right)\frac{\dot{Q}}{\Delta T}=\frac{0.0944cm^{-1}\times\frac{950.3}{1000}J\cdot s^{-1}}{0.746K}=0.1205cm^{-1}\cdot s^{-1}\cdot K^{-1}$$

16-9

$$\lambda=\left(\frac{l}{A}\right)\frac{\dot{Q}}{\Delta T}=\frac{4.90mm\times4.030J\cdot s^{-1}\times1000mm\cdot m^{-1}}{3.14\times\left(\frac{45}{2}\right)^2mm^2\times[(57.5549+273.15)-(40.1895+273.15)]K}$$

$=0.715W\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}$

16-10[300,301]　恒定电流 I 通过埋在无限介质(温度为 T_i)中的半径为 a、长度为 $l(l\gg a)$、单位长度电阻为 R 的金属探针，视探针为集中热容体，温度升高，沿径向坐标 r 发生变化，加热热导率为 λ、热扩散系数为 h 的周围介质。探针的温升与受到的加热功率，探针自身热容和探针介质材料的 λ、C_p 等物性有关。在恒

定加热功率后，测量探针的温升规律就能确定周围材料的 λ 值。该法定解问题的数学描述为

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{1}{h}\frac{\partial T}{\partial t},\quad t>0, a<r<+\infty \tag{1}$$

$$T=T_i(t=0)$$

$$T=T_0$$

$$C_p\frac{\partial T_0}{\partial t}=Q+2\pi\lambda a\frac{\partial T}{\partial r}\bigg|_{r=a}(r=a)$$

$$T=T_i(t\to\infty)$$

式中，T_0 为探针温度；Q 为加热功率；T_i 为介质的初始温度；T 为介质的温度，K；$h=\frac{\lambda}{\rho C_p}$；$\rho$ 为介质密度；C_p 为介质的比热容；t 为时间，探针温度 T 可表示为

$$T=\frac{Q}{\lambda}G(h_0,\alpha_1,\alpha_2,\tau)=\frac{2\alpha_1^2\alpha_2^2}{\pi^3}\int_0^{\infty}\frac{[1-\exp(-u^2\tau)]}{u^3\Delta_1(u)}\mathrm{d}u \tag{2}$$

式中，$h_0=2\pi R\lambda$；$\alpha_1=\frac{2\pi a^2\rho C_p}{S_1}$；$\alpha_2=\frac{2\pi a^2\rho C_p}{S_2}$；$\tau=\frac{ht}{a^2}$；$S_1$ 为单位长度热针芯的热容量；S_2 为单位长度热针套的热容量，u 为积分变量。

$$\Delta_1(u)=[u(\alpha_1+\alpha_2-h_0u^2)\mathrm{J}_0(u)-\alpha_2(\alpha_1-h_0u^2)\mathrm{J}_1(u)]^2$$
$$+[u(\alpha_1+\alpha_2-h_0u^2)\mathrm{Y}_0(u)-\alpha_2(\alpha_1-h_0u^2)\mathrm{Y}_1(u)]^2$$

式中，$\mathrm{J}_0(u)$、$\mathrm{J}_1(u)$ 为第一类 Bessel 的零阶、一阶函数；$\mathrm{Y}_0(u)$、$\mathrm{Y}_1(u)$ 为第二类 Bessel 的零阶、一阶函数。

当 $\frac{ht}{a^2}\gg 1$ 时，指数积分可用级数展开近似表示

$$T=\frac{Q}{4\pi\lambda}\left[2h_0+\ln\frac{4\tau}{C}-\frac{(4h_0-\alpha_1)}{2\alpha_1\tau}+\frac{\alpha_2-2}{2\alpha_1\tau}\ln\frac{4\tau}{C}+\cdots\right]\approx\frac{Q}{4\pi\lambda}\left[2h_0+\ln\frac{4\tau}{C}\right]$$
$$=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\left[2h_0+\ln\frac{4ht}{Ca^2}\right] \tag{3}$$

式中，$C=1.7811=\exp\gamma$，$\gamma=0.5772$，称为 Euler 常数。

热针与介质处于初始平衡温度 T_i 时

$$T_i=\frac{Q}{4\pi\lambda}\left[2h_0+\ln\frac{4\tau}{C}\right]=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\left[2h_0+\ln\frac{4ht}{Ca^2}\right]\overset{t_i=0}{=}\frac{I^2R}{4\pi\lambda}[2h_0] \tag{4}$$

式(3)、式(4)，得热针温升解

$$T-T_i=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\left[\ln\frac{4ht}{a^2}-\ln C\right]=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\left[\ln\left(\frac{4ht}{a^2}\right)-0.5772\right] \tag{5}$$

方程(5)两边微分，得

$$\mathrm{d}T=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\mathrm{d}\left[\ln\left(\frac{4ht}{a^2}\right)-0.5772\right]=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\cdot\frac{a^2}{4ht}\cdot\frac{4h}{a^2}\mathrm{d}t=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\cdot\frac{1}{t}\mathrm{d}t=\frac{I^2R}{4\pi\lambda}\mathrm{d}\ln t \tag{6}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\ln t}=\frac{I^2R}{4\pi\lambda} \tag{7}$$

$$\lambda=\frac{I^2R}{4\pi}\bigg/\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\ln t}\right) \tag{8}$$

当 $t>t_1$，满足 $\frac{ht}{a^2}\gg 1$ 时，T 与 $\ln t$ 成线性关系。据此由直线斜率得 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\ln t}$。

一旦从实验知 I、R，从计算得 $\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}\ln t}$，就可由方程(8)得 λ 值。

16-11[302]　若突然通电流 I 加热埋在初始平衡温度 T_0 的介质中的电阻为 R、半径为 r_0 的细长金属丝，设单位长度线加热丝的热流量 $q=I_2R/l$ 恒定，介质为均质无限体，则由热传导微分方程，可知导线表面 $r=$

r_0 处温度 T 的表达式为

$$T - T_0 = \frac{2q\omega^2}{\pi^3 \lambda}\int_0^\infty \frac{1-\exp\left(-\frac{ht}{r_0^2}u^2\right)}{u^2\Delta(u,\omega)}\mathrm{d}u \tag{1}$$

式中，$\omega = 2\rho C_p/\rho_\omega C_{p\omega}$，系试样与热丝热容之比的 2 倍；$u$ 为积分变量；脚注 ω 表示热丝；$\Delta(u,\omega)=[uJ_0(u)-\omega J_1(u)]^2+[uY_0(u)-\omega Y_1(u)]^2$，$J_0(u)$、$J_1(u)$ 为第一类 Bessel 的零阶、一阶函数，$Y_0(u)$、$Y_1(u)$ 为第二类 Bessel 的零阶、一阶函数。

式(1)指数积分用级数展开近似式表示时，有

$$T - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda}\left\{-c-\ln\frac{r_0^2}{4ht}+\frac{r_0^2}{2ht}\left[1-\left(1-\frac{1}{\omega}\right)\ln\frac{r_0^2}{4ht}+c\right]\right\}+O\left[\left(\frac{r_0^2}{4ht}\right)^2\right] \tag{2}$$

式中，$c=0.5722$，考虑丝径 $r_0=10\sim30\mu\mathrm{m}$，$t=0.15$ 时，$\frac{r_0^2}{2ht}\to 0$，t 足够大时，$\frac{r_0^2}{4ht}\ll 1$，忽略 $O\left[\left(\frac{r_0^2}{4ht}\right)^2\right]$ 以上小量，方程(2)可简化为

$$\theta = T - T_0 = \frac{q}{4\pi\lambda}\left[\ln\left(\frac{4ht}{r_0^2}\right)-0.5772\right] \tag{3}$$

式(3)两边微分，得

$$\mathrm{d}\theta = \frac{I^2R}{4\pi\lambda l}\cdot\frac{r_0^2}{4ht}\cdot\frac{4h}{r_0^2}\mathrm{d}t = \frac{I^2R}{4\pi\lambda l}\cdot\frac{1}{t}\mathrm{d}t = \frac{I^2R}{4\pi\lambda l}\mathrm{dln}\,t \tag{4}$$

$$\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{dln}\,t} = \frac{I^2R}{4\pi\lambda l} \tag{5}$$

$$\lambda = \frac{I^2R}{4\pi l}\cdot\frac{\mathrm{dln}\,t}{\mathrm{d}\theta} = \frac{I^2R}{4\pi l}\left(\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{dln}\,t}\right)^{-1} \tag{6}$$

当 t 足够大时，θ-$\ln t$ 关系为一直线，据此，从直线斜率得 $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{dln}\,t}$。

一旦从实验知 I、R、l，由计算得 $\frac{\mathrm{d}\theta}{\mathrm{dln}\,t}$ 值，就可由方程(6)得 λ 值。

第 17 章　瞬时热流法测液体的热导率

17-1[303]　(1) $\lambda(\mathrm{mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}}) = 391.80 - 6.589\frac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}t}$

(2)

标准物质	25℃		
	$\mathrm{d}V/\mathrm{d}t/(\mathrm{mV\cdot s^{-1}})$	$\lambda_{lit}/(\mathrm{mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}})$	$\lambda_{exp}/(\mathrm{mW\cdot m^{-1}\cdot K^{-1}})$
甲醇	29.504	197.2	197.4
乙醇	34.528	164.2	164.3
苯	17.928	142.1	141.9
甲苯	39.445	131.6	131.9
正庚烷	40.280	127.5	126.4
四氯化碳	43.800	102.5	103.2

17-2[304]

试样	纯度	$dV/dt/(mV \cdot s^{-1})$	$\lambda_{exp}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
甲醇	99.5	29.504	197.4
乙醇	99.7	34.528	164.3
正丙醇	98.0	35.458	158.3
正丁醇	98.0	35.545	157.7
正戊醇	99.0	35.616	157.2
正己烯醇	98.0	35.652	157.0
正庚醇	97.0		160.7
正辛醇	97.0	35.122	160.5
正壬醇	97.0	35.092	160.7
正癸醇	97.0	34.622	163.8

17-3[305]　(1) $\lambda_{lit} = 1438.70 - 56.79\dfrac{dV}{dt}$

(2)

样品	$dV/dt/(mV \cdot s^{-1})$	$\lambda_{lit}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\lambda_{exp}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
标样			
水	14.580	608.5	610.7
20% 乙醇	16.952	475.7	476.0
10% NaCl	14.865	597.0	594.5
25% H_2SO_4	15.841	539.0	539.1
待测样			
4.0% NaCl 水溶液	14.879		593.7
6.0% NaCl 水溶液	14.905		592.2
8.0% NaCl 水溶液	14.924		591.1
10.0% NaCl 水溶液	14.995		589.4
12.0% NaCl 水溶液	14.973		588.4
5.0% H_2SO_4	14.879		593.7
10.0% H_2SO_4	15.018		585.8
15.0% H_2SO_4	15.200		575.4
20.0% H_2SO_4	15.514		557.6
25.0% H_2SO_4	15.741		544.7

(3) $\lambda_{exp,NaCl} = 596.32 - 0.67c$, $\lambda_{exp,H_2SO_4} = -0.0497c^2 - 1.033c + 600.6$

17-4[306]　(1) $\lambda_{lit} = 439.247 - 8.037\dfrac{dV}{dt}$

(2)

样品	$dV/dt/(mV \cdot s^{-1})$	$\lambda_{lit}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\lambda_{exp}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
1 标样			
丙酮	34.630	161.5	160.91
甲苯	37.771	134.8	135.66
正己烷	39.561	121.7	121.28
三氯甲烷	40.051	116.4	117.34
四氯化碳	41.871	103.5	102.71
2 待测样(丙酮～三氯甲烷二元混合体系)			
试样 $x_{丙}=0.200$	39.600		120.96
$x_{丙}=0.400$	38.919		126.44
$x_{丙}=0.500$	38.434		130.32
$x_{丙}=0.600$	37.896		134.66
$x_{丙}=0.800$	36.428		146.46

17-5[306]　(1) $\lambda_{lit}=348.294-7731.19\dfrac{dV}{dt}$

(2)

样品	$dV/dt/(mV \cdot s^{-1})$	$\lambda_{lit}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$	$\lambda_{exp}/(mW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1})$
1 标样			
丙酮	25.265	153.12	152.97
甲苯	28.390	128.96	128.81
正己烷	30.034	115.09	116.10
三氯甲烷	30.903	109.80	109.38
四氯化碳	32.327	98.64	98.38
2 待测样(丙酮～三氯甲烷二元混合体系)			
试样 $x_{丙}=0.200$	30.369		113.51
$x_{丙}=0.400$	29.461		120.53
$x_{丙}=0.500$	29.058		124.55
$x_{丙}=0.600$	28.941		123.64
$x_{丙}=0.800$	27.043		139.22

17-6　≤1%。

17-7

比较内容	瞬时热流法	瞬时热丝法
加热元件	玻璃包封的热敏电阻	Φ0.04mm 的铂丝
测定时间/s	1	5～8
传感器温升/℃	1	2～3
应用范围	与瞬时热丝法相比,更有利于消除对流 气、液(包括导电液体)、固(因热敏电阻被玻璃包封,故可测导电液体)	气、稀液体(不适合导电液体)(因加热电流流向导电介质,导致液体结构变形,结果失真,故该法不适合导电液体的测定)

第 18 章　热分析动力学方程

18-1[307]　由速率常数用 Kooij 公式描述的非等温动力学方程的微分式为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}f(\alpha)T^{\mathrm{b}}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{1}$$

及等 α,得

$$\frac{\beta_1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})=\frac{\beta_2}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})=\cdots=\frac{\beta_n}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n}) \tag{2}$$

于是有

$$\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,3}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})}+\cdots+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}$$

$$+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,3}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})}+\cdots+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{m+1} T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m-1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m-1})}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m+1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m+1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m+1})}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m T^{\mathrm{b}}_{\alpha,m}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}$$

$$+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 T^{\mathrm{b}}_{\alpha,2}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_{n-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{n-1} T^{\mathrm{b}}_{\alpha,n-1}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n-1})}$$

$$= \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} \frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i T_{\alpha,i}^{b}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j T_{\alpha,j}^{b}\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})} = n(n-1) \tag{3}$$

式中，α、T、A、$f(\alpha)$、E、R 和 β 有通常的含义；b 为常数。

对方程(3)取评价函数的最小值，得

$$\Omega_{KDb}(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} \frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i T_{\alpha,i}^{b}\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j T_{\alpha,j}^{b}\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})} - n(n-1) \right| \tag{4}$$

代一系列非等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i、$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(4)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

该 E_α 值视作最可几的活化能值，用于核实其他方法所得的动力学参数。

我们称这种求 E_α 的方法为 Kooij 型非线性等转化率微分法[differential isoconversional non-linear (NL-DIF) method]，$b=0$ 的 NL-DIF 法为 Arrhenius 型 NL-DIF 法(简称 NL-DIF 法)。

如果对非等温动力学方程的微分式

$$f(\alpha) = \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp(E/RT)}{AT^{b}H_0\left[1+\left(\frac{b}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)(T-T_0)\right]} = \frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\exp(E/RT)}{AT^{b}\left[1+\left(\frac{b}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)(T-T_0)\right]} \tag{5}$$

作类似处理，则有

$$\Omega_{2KDb1}(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} \frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i e^{E_\alpha/RT_{\alpha,i}} \Big/ \left\{\left[1+\left(\frac{b}{T_{\alpha,i}}+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}^2}\right)(T_{\alpha,i}-T_{0,i})\right]H_{0,i}\right\}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j e^{E_\alpha/RT_{\alpha,j}} \Big/ \left\{\left[1+\left(\frac{b}{T_{\alpha,j}}+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}^2}\right)(T_{\alpha,j}-T_{0,j})\right]H_{0,j}\right\}} - n(n-1) \right| \tag{6}$$

和

$$\Omega_{2KDb2}(E_\alpha) = \min \left| \sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n} \frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i e^{E_\alpha/RT_{\alpha,i}} \Big/ \left[1+\left(\frac{b}{T_{\alpha,i}}+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}^2}\right)(T_{\alpha,i}-T_{0,i})\right]}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j e^{E_\alpha/RT_{\alpha,j}} \Big/ \left[1+\left(\frac{b}{T_{\alpha,j}}+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}^2}\right)(T_{\alpha,j}-T_{0,j})\right]} - n(n-1) \right| \tag{7}$$

式中，t 为时间；T_0 为 DTG 或 DSC 曲线偏离基线的始点温度；H 为物质在某时刻的反应热，相当于 DSC 曲线下的部分面积；H_0 为反应完成后物质的总放热量，相当于 DSC 曲线的总面积。

代一系列 DSC 曲线的原始数据：$H_{0,i}$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}$、$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(6)，代一系列 DTG 或 DSC 曲线的原始数据：β_i、$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(7)，可得相应 E_α 值。

对等温动力学方程的微分式

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \tag{8}$$

由

$$f(\alpha) = \frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{k} = \frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{AT^{b}}e^{E/RT} \tag{9}$$

及等 α，知

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1 \frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,1}}}{AT_{\alpha,1}^{b}} = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2 \frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,2}}}{AT_{\alpha,2}^{b}} = \cdots = \left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n \frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,n}}}{AT_{\alpha,n}^{b}} \tag{10}$$

得

$$\Omega_{\mathrm{isoKD}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i T_{\alpha,j}^{\mathrm{b}}\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_j T_{\alpha,i}^{\mathrm{b}}\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \tag{11}$$

代一系列等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(11)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-2[308]　由 Kooij 型速率常数描述的非等温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}T^{\mathrm{b}}(T-T_0)\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{12}$$

及等 α，得

$$\frac{A}{\beta_1}T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})=\frac{A}{\beta_2}T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})=\cdots$$
$$=\frac{A}{\beta_n}T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n}) \tag{13}$$

于是有

$$\frac{\beta_2\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\frac{\beta_3\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot T_{\alpha,3}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,3}-T_{0,3})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,3})}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_n\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\frac{\beta_1\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}$$
$$+\frac{\beta_3\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot T_{\alpha,3}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,3}-T_{0,3})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,3})}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_1\cdot T_{\alpha,m}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m}-T_{0,m})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}+\frac{\beta_2\cdot T_{\alpha,m}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m}-T_{0,m})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_{m-1}\cdot T_{\alpha,m}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m}-T_{0,m})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot T_{\alpha,m-1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m-1}-T_{0,m-1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m-1})}+\frac{\beta_{m+1}\cdot T_{\alpha,m}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m}-T_{0,m})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot T_{\alpha,m+1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m+1}-T_{0,m+1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m+1})}$$
$$+\cdots+\frac{\beta_n\cdot T_{\alpha,m}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,m}-T_{0,m})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\cdots+\frac{\beta_1\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot T_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,1}-T_{0,1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,1})}$$
$$+\frac{\beta_2\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot T_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,2}-T_{0,2})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_{n-1}\cdot T_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n}-T_{0,n})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot T_{\alpha,n-1}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,n-1}-T_{0,n-1})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,n-1})} \tag{14}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{KI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot T_{\alpha,i}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,i}-T_{0,i})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_i\cdot T_{\alpha,j}^{\mathrm{b}}(T_{\alpha,j}-T_{0,j})\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \tag{15}$$

代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i、$T_{\alpha,i}$、$T_{0,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(15)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为 Kooij 型非线性等转化率积分法(integral isoconversional non-linear (NL-INT) method)，$b=0$ 的 NL-INT 法为 Arrhenius 型 NL-INT$_0$ 法(简称 NL-INT$_0$ 法)。

对等温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tAT^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E/RT} \tag{16}$$

我们有

$$t_1AT_{\alpha,1}^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,1}}=t_2AT_{\alpha,2}^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,2}}=\cdots=t_nAT_{\alpha,n}^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,n}} \tag{17}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{isoI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{t_iT_{\alpha,i}^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,i}T_{\alpha,i}}}{t_jT_{\alpha,j}^{\mathrm{b}}\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,j}T_{\alpha,j}}}-n(n-1)\right| \tag{18}$$

代一系列等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：t_i、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 b 入方程(18)，

得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-3[308]　由速率常数用 van't Hoff-I 型公式描述的非等温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}f(\alpha)\exp(CT)\exp(-E/RT) \tag{1}$$

及等 α，得

$$\frac{\beta_1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT)\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})=\frac{\beta_2}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT)\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})$$
$$=\cdots=\frac{\beta_n}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT)\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n}) \tag{2}$$

于是有

$$\begin{aligned}
&\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp(-CT_{\alpha,3})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})}\\
&+\cdots+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}\\
&+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp(-CT_{\alpha,3})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})}+\cdots+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}\\
&+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp(-CT_{\alpha,m})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp(-CT_{\alpha,m})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}\\
&+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp(-CT_{\alpha,m})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{m+1}\exp(-CT_{\alpha,m-1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m-1})}+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp(-CT_{\alpha,m})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m+1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,m+1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m+1})}\\
&+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m\exp(-CT_{\alpha,m})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp(-CT_{\alpha,1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}\\
&+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp(-CT_{\alpha,2})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp(-CT_{\alpha,n})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_{n-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{n-1}\exp(-CT_{\alpha,n-1})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n-1})}\\
&=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\exp(-CT_{\alpha,i})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\exp(-CT_{\alpha,j})\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}=n(n-1)
\end{aligned} \tag{3}$$

对方程(3)取评价函数的最小值，得

$$\Omega_{\mathrm{vHDb}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\exp(-CT_{\alpha,i})\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\exp(-CT_{\alpha,j})\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \tag{4}$$

代一系列非等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i、$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 C 入方程(4)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

该 E_α 值视作最可几的活化能值，用于核实其他方法所得的动力学参数。

我们称这种求 E_α 的方法为 van't Hoff-I 型非线性等转化率微分法[differential isoconversional non-linear (NL-DIF) method], $C=0$ 的 NL-DIF 法为 Arrhenius 型 NL-DIF 法(简称 NL-DIF 法)。

如果对非等温动力学方程的微分式

$$f(\alpha)=\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\exp(E/RT)}{A\exp(CT)}=\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp(E/RT)}{H_0A\exp(CT)} \tag{5}$$

$$\alpha=\frac{H}{H_0} \tag{6}$$

作类似处理,则有

$$\Omega_{vHDb1}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i e^{E_\alpha/RT_{\alpha,i}}/\{[\exp(CT_{\alpha,i})]H_{0,i}\}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j e^{E_\alpha/RT_{\alpha,j}}/\{[\exp(CT_{\alpha,j})]H_{0,j}\}}-n(n-1)\right| \tag{7}$$

代一系列 DSC 曲线的原始数据:$H_{0,i}$、$T_{\alpha,i}$、$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 C 入方程(7),可得相应 E_α 值。

对等温动力学方程的微分式

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha) \tag{8}$$

由

$$f(\alpha)=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{k}=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{Ae^{CT}}e^{E/RT} \tag{9}$$

及等 α,知

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,1}}}{Ae^{CT_{\alpha,1}}}=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,2}}}{Ae^{CT_{\alpha,2}}}=\cdots=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,n}}}{Ae^{CT_{\alpha,n}}} \tag{10}$$

得

$$\Omega_{isovH}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i\exp(CT_{\alpha,j})\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_j\exp(CT_{\alpha,i})\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \tag{11}$$

代一系列等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据:$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$、$T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 C 入方程(11),得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-4　由 van't Hoff-I 型速率常数描述的非等温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\int_{T_0}^{T}\frac{A}{\beta}\exp(CT)\exp(-E/RT)dT=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{A}{\beta}e^{C(T_0+i\Delta T)}\cdot e^{-\frac{E}{R(T_0+i\Delta T)}}\cdot\Delta T \tag{12}$$

及等 α,得

$$\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\frac{A}{\beta_1}e^{C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})}\cdot e^{-\frac{E_\alpha}{R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})}}\cdot\Delta T_{\alpha,1}=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\frac{A}{\beta_2}e^{C(T_{0,2}+2\Delta T_{\alpha,2})}\cdot e^{-\frac{E_\alpha}{R(T_{0,2}+2\Delta T_{\alpha,2})}}\cdot\Delta T_{\alpha,2}$$

$$=\cdots=\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\frac{A}{\beta_n}e^{C(T_{0,n}+n\Delta T_{\alpha,n})}\cdot e^{-\frac{E_\alpha}{R(T_{0,n}+n\Delta T_{\alpha,n})}}\cdot\Delta T_{\alpha,n} \tag{13}$$

于是有

$$\frac{\beta_2\cdot\lim\limits_{n\to\infty}\sum\limits_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}{\beta_1\cdot\lim\limits_{n\to\infty}\sum\limits_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}$$

$$+\frac{\beta_3\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}{\beta_1\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{3}\exp[C(T_{0,3}+\Delta T_{\alpha,3})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,3}+\Delta T_{\alpha,3})]]\cdot\Delta T_{\alpha,3}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}{\beta_1\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}$$

$$+\frac{\beta_1\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}{\beta_2\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}$$

$$+\frac{\beta_3\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}{\beta_2\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{3}\exp[C(T_{0,3}+\Delta T_{\alpha,3})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,3}+\Delta T_{\alpha,3})]]\cdot\Delta T_{\alpha,3}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}{\beta_2\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_1\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m}\exp[C(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m}}{\beta_m\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}$$

$$+\frac{\beta_2\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m}\exp[C(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m}}{\beta_m\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_{m-1}\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m}\exp[C(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m}}{\beta_m\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m-1}\exp[C(T_{0,m-1}+\Delta T_{\alpha,m-1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m-1}+\Delta T_{\alpha,m-1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m-1}}$$

$$+\frac{\beta_{m+1}\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m}\exp[C(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m}}{\beta_m\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m+1}\exp[C(T_{0,m+1}+\Delta T_{\alpha,m+1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m+1}+\Delta T_{\alpha,m+1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m+1}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{m}\exp[C(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,m}+\Delta T_{\alpha,m})]]\cdot\Delta T_{\alpha,m}}{\beta_m\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_1\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{1}\exp[C(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,1}+\Delta T_{\alpha,1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,1}}$$

$$+\frac{\beta_2\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{2}\exp[C(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,2}+\Delta T_{\alpha,2})]]\cdot\Delta T_{\alpha,2}}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_{n-1}\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n}\exp[C(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n}+\Delta T_{\alpha,n})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n}}{\beta_n\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{n-1}\exp[C(T_{0,n-1}+\Delta T_{\alpha,n-1})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,n-1}+\Delta T_{\alpha,n-1})]]\cdot\Delta T_{\alpha,n-1}} \tag{14}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{vHI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{i}\exp[C(T_{0,i}+\Delta T_{\alpha,i})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,i}+\Delta T_{\alpha,i})]]\cdot\Delta T_{\alpha,i}}{\beta_i\cdot\lim_{n\to\infty}\sum_{i=1}^{j}\exp[C(T_{0,j}+\Delta T_{\alpha,j})]\cdot\exp[-E_\alpha/[R(T_{0,j}+\Delta T_{\alpha,j})]]\cdot\Delta T_{\alpha,j}}-n(n-1)\right| \tag{15}$$

代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α处的原始数据：β_i、$\Delta T_{\alpha,i}$、$T_{0,i}$($i=1,2,\cdots,n$)和常数 C 入方程(15)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为 van't Hoff-I 型非线性等转化率积分法[integral isoconversional non-linear (NL-INT) method]，$C=0$ 的 NL-INT 法为 Arrhenius 型 NL-INT 法(简称 NL-INT 法)。

对等温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tA\,\mathrm{e}^{CT}\mathrm{e}^{-E/RT} \tag{16}$$

我们有

$$t_1A\,\mathrm{e}^{CT_{\alpha,1}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,1}}=t_2A\,\mathrm{e}^{CT_{\alpha,2}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,2}}=\cdots=t_nA\,\mathrm{e}^{CT_{\alpha,n}}\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,n}} \tag{17}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{isoI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{t_i\mathrm{e}^{CT_{\alpha,i}}\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,i}T_{\alpha,i}}}{t_j\mathrm{e}^{CT_{\alpha,j}}\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,j}T_{\alpha,j}}}-n(n-1)\right| \tag{18}$$

代一系列等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α处的数据：t_i、$T_{\alpha,i}$($i=1,2,\cdots,n$)和常数 C 入方程(18)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-5　由速率常数用 van't Hoff-2 公式描述的非等温动力学方程的微分式为

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}T^{a}f(\alpha)\exp(bT)\exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \tag{1}$$

及等 α，得

$$\frac{\beta_1}{A}T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)=\frac{\beta_2}{A}T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)$$
$$=\cdots=\frac{\beta_n}{A}T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right) \tag{2}$$

于是有

$$\frac{\beta_1T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}{\beta_2T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}+\frac{\beta_1T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}{\beta_3T_{\alpha,3}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,3}}-bT_{\alpha,3}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_1T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}{\beta_nT_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}+\frac{\beta_2T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}{\beta_1T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}$$

$$+\frac{\beta_2 T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}{\beta_3 T_{\alpha,3}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,3}}-bT_{\alpha,3}\right)}+\cdots+\frac{\beta_2 T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}{\beta_n T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m T_{\alpha,m}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}-bT_{\alpha,m}\right)}{\beta_1 T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}+\frac{\beta_m T_{\alpha,m}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}-bT_{\alpha,m}\right)}{\beta_2 T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m T_{\alpha,m}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}-bT_{\alpha,m}\right)}{\beta_{m-1} T_{\alpha,m-1}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{m-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m-1}}-bT_{\alpha,m-1}\right)}$$

$$+\frac{\beta_m T_{\alpha,m}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}-bT_{\alpha,m}\right)}{\beta_{m+1} T_{\alpha,m+1}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{m+1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m+1}}-bT_{\alpha,m+1}\right)}+\cdots+\frac{\beta_m T_{\alpha,m}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,m}}-bT_{\alpha,m}\right)}{\beta_n T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_n T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}{\beta_1 T_{\alpha,1}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right)}+\frac{\beta_n T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}{\beta_2 T_{\alpha,2}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_n T_{\alpha,n}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right)}{\beta_{n-1} T_{\alpha,n-1}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{n-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,n-1}}-bT_{\alpha,n-1}\right)}$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i T_{\alpha,i}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}-bT_{\alpha,i}\right)}{\beta_j T_{\alpha,j}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}-bT_{\alpha,j}\right)}=n(n-1) \tag{3}$$

对方程(3)取评价函数的最小值,得

$$\Omega_{KDb}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i T_{\alpha,i}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}-bT_{\alpha,i}\right)}{\beta_j T_{\alpha,j}^{-a}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\exp\left(\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}-bT_{\alpha,j}\right)}-n(n-1)\right| \tag{4}$$

代一系列非等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据:β_i、$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 a、b 入方程(4),得满足该方程最小值的 E_α 值。

该 E_α 值视作最可几的活化能值,用于核实其他方法所得的动力学参数。

我们称这种求 E_α 的方法为 van't Hoff-2 型非线性等转化率微分法[differential isoconversional non-linear (NL-DIF) method],$a=0$,$b=0$ 的 NL-DIF 法为 Arrhenius 型 NL-DIF 法(简称 NL-DIF 法)。

如果对非等温动力学方程的微分式

$$f(\alpha)=\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{RT}-bT\right]}{AH_0T^a\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)\right]}=\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{RT}-bT\right]}{AT^a\left[1+(T-T_0)\left(b+\frac{a}{T}+\frac{E}{RT^2}\right)\right]} \tag{5}$$

作类似处理,则有

$$\Omega_{2V2Db1}(E_\alpha)=$$

$$\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,i}}-bT_{\alpha,i}\right]\Big/\left\{AH_0T_{\alpha,i}^{a}\left[1+(T_{\alpha,i}-T_0)\left(b+\frac{a}{T_{\alpha,i}}+\frac{E}{RT_{\alpha,i}^2}\right)\right]\right\}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,j}}-bT_{\alpha,j}\right]\Big/\left\{AH_0T_{\alpha,j}^{a}\left[1+(T_{\alpha,j}-T_0)\left(b+\frac{a}{T_{\alpha,j}}+\frac{E}{RT_{\alpha,j}^2}\right)\right]\right\}}-n(n-1)\right| \tag{6}$$

和

$\Omega_{2V2Db2}(E_\alpha)=$

$$\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,i}}-bT_{\alpha,i}\right]\Big/\left\{AT_{\alpha,i}^{a}\left[1+(T_{\alpha,i}-T_0)\left(b+\frac{a}{T_{\alpha,i}}+\frac{E}{RT_{\alpha,i}^{2}}\right)\right]\right\}}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,j}}-bT_{\alpha,j}\right]\Big/\left\{AT_{\alpha,j}^{a}\left[1+(T_{\alpha,j}-T_0)\left(b+\frac{a}{T_{\alpha,j}}+\frac{E}{RT_{\alpha,j}^{2}}\right)\right]\right\}}-n(n-1)\right| \tag{7}$$

代一系列 DSC 曲线的原始数据：$H_{0,i}$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}$、$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 a、b 入方程(6)，代一系列 DTG 或 DSC 曲线的原始数据：β_i、$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 a、b 入方程(7)，可得相应 E_α 值。

对等温动力学方程的微分式

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha) \tag{8}$$

由

$$f(\alpha)=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{k}=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{A}T^{a}\exp\left[\frac{E}{RT}-bT\right] \tag{9}$$

及等 α，知

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1\frac{T_{\alpha,1}^{a}\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,1}}-bT_{\alpha,1}\right]}{A}=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2\frac{T_{\alpha,2}^{a}\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,2}}-bT_{\alpha,2}\right]}{A}=\cdots=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n\frac{T_{\alpha,n}^{a}\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,n}}-bT_{\alpha,n}\right]}{A} \tag{10}$$

得

$$\Omega_{soKD}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i T_{\alpha,i}^{a}\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,i}}-bT_{\alpha,i}\right]}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_j T_{\alpha,j}^{a}\exp\left[\frac{E}{RT_{\alpha,j}}-bT_{\alpha,j}\right]}-n(n-1)\right| \tag{11}$$

代一系列等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 a、b 入方程(11)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-6　由 van't Hoff-2 型速率常数描述的非等温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}T^{a}\exp\left[bT-\frac{E}{RT}\right]dT=\frac{A}{\beta}I\left(E,bT-\frac{E}{RT}\right) \tag{12}$$

及等 α，得

$$\frac{A}{\beta_1}I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)=\frac{A}{\beta_2}I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)=\cdots=\frac{A}{\beta_n}I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right) \tag{13}$$

于是有

$$\frac{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)}+\frac{\beta_3\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,3}-\frac{E}{RT_{\alpha,3}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}$$

$$+\frac{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)}{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}+\frac{\beta_3\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,3}-\frac{E}{RT_{\alpha,3}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m}-\frac{E}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_m\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}+\frac{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m}-\frac{E}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_m\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_{m-1}\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m}-\frac{E}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_m\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m-1}-\frac{E}{RT_{\alpha,m-1}}\right)}$$

$$+\frac{\beta_{m+1}\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m}-\frac{E}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_m\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m+1}-\frac{E}{RT_{\alpha,m+1}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,m}-\frac{E}{RT_{\alpha,m}}\right)}{\beta_m\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_1\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right)}$$

$$+\frac{\beta_2\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right)}+\cdots+\frac{\beta_{n-1}\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right)}{\beta_n\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,n-1}-\frac{E}{RT_{\alpha,n-1}}\right)} \tag{14}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{KI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,i}-\frac{E}{RT_{\alpha,i}}\right)}{\beta_i\cdot I\left(E_\alpha,bT_{\alpha,j}-\frac{E}{RT_{\alpha,j}}\right)}-n(n-1)\right| \tag{15}$$

代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α处的原始数据：β_i、$T_{\alpha,i}$、$T_{0,i}$($i=1,2,\cdots,n$)和常数 a、b入方程(15)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为 van't Hoff-2 型非线性等转化率积分法[integral isoconversional non-linear (NL-INT) method]，$a=0$，$b=0$ 的 NL-INT 法为 Arrhenius 型 NL-INT$_0$ 法(简称 NL-INT$_0$ 法)。

对等温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tAT^a\exp\left[bT-\frac{E}{RT}\right] \tag{16}$$

我们有

$$t_1AT_{\alpha,1}^a\exp\left[bT_{\alpha,1}-\frac{E}{RT_{\alpha,1}}\right]=t_2AT_{\alpha,2}^a\exp\left[bT_{\alpha,2}-\frac{E}{RT_{\alpha,2}}\right]=\cdots=t_nAT_{\alpha,n}^a\exp\left[bT_{\alpha,n}-\frac{E}{RT_{\alpha,n}}\right] \tag{17}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{sol}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{t_iT_{\alpha,i}^a\exp\left[bT_{\alpha,i}-\frac{E}{RT_{\alpha,i}}\right]}{t_jT_{\alpha,j}^a\exp\left[bT_{\alpha,j}-\frac{E}{RT_{\alpha,j}}\right]}-n(n-1)\right| \tag{18}$$

代一系列等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α处的数据：t_i、$T_{\alpha,i}$($i=1,2,\cdots,n$)和常数 a、b入方程(18)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-7　由速率常数用 Vogel 公式描述的非等温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}=\frac{A}{\beta}f(\alpha)\exp\left(\frac{-E}{R(T+c)}\right) \tag{1}$$

及等 α，得

$$\frac{\beta_1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)=\frac{\beta_2}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)=\cdots=\frac{\beta_n}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right) \tag{2}$$

于是有

$$\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,3}+c)}\right)}+\cdots+\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}$$

$$+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,3}+c)}\right)}+\cdots+\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m}+c)}\right)}{\beta_1\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m}+c)}\right)}{\beta_2\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m}+c)}\right)}{\beta_{m-1}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{m-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m-1}+c)}\right)}+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m}+c)}\right)}{\beta_{m+1}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{m+1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m+1}+c)}\right)}$$

$$+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,m}+c)}\right)}{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}{\beta_1\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_1\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right)}$$

$$+\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}{\beta_2\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right)}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right)}{\beta_{n-1}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{n-1}\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n-1}+c)}\right)}$$

$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right)}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right)}=n(n-1) \tag{3}$$

对方程(3)取评价函数的最小值,得

$$\Omega_{\text{VDb}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right)}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\exp\left(\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right)}-n(n-1)\right| \tag{4}$$

代一系列非等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据:β、$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$、$T_{\alpha,i}(i=1,2,\cdots,n)$ 和常数 c 入方程(4),得满足该方程最小值的 E_α 值。

该 E_α 值视作最可几的活化能值,用于核实其他方法所得的动力学参数。

我们称这种求 E_α 的方法为 Vogel 型非线性等转化率微分法[differential isoconversional non-linear (NL-DIF) method],$c=0$ 的 NL-DIF 法为 Arrhenius 型 NL-DIF 法(简称 NL-DIF 法)。

如果对非等温动力学方程的微分式

$$f(\alpha)=\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{R(T+c)}\right]}{AH_0}=\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{R(T+c)}\right]}{A} \tag{5}$$

$$f(\alpha)=\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{R(T+c)}\right]}{AH_0\left[1+\frac{E(T-T_0)}{R(T+c)^2}\right]}=\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\cdot\exp\left[\frac{E}{R(T+c)}\right]}{A\left[1+\frac{E(T-T_0)}{R(T+c)^2}\right]} \tag{6}$$

作类似处理,则有

$$\Omega_{2\text{VDb1}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]\Big/H_{0,i}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]\Big/H_{0,j}}-n(n-1)\right| \tag{7}$$

$$\Omega_{2\text{VDb2}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]}-n(n-1)\right| \tag{8}$$

$$\Omega_{2\text{VDb3}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]\Big/\left\{\left[1+\frac{E_\alpha(T_{\alpha,i}-T_{0,i})}{R(T_{\alpha,i}+c)^2}\right]H_{0,i}\right\}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]\Big/\left\{\left[1+\frac{E_\alpha(T_{\alpha,j}-T_{0,j})}{R(T_{\alpha,j}+c)^2}\right]H_{0,j}\right\}}-n(n-1)\right| \tag{9}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{VDb4}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]\Big/\left[1+\frac{E_\alpha(T_{\alpha,i}-T_{0,i})}{R(T_{\alpha,i}+c)^2}\right]}{\beta_j\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_j\cdot\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]\Big/\left[1+\frac{E_\alpha(T_{\alpha,j}-T_{0,j})}{R(T_{\alpha,j}+c)^2}\right]}-n(n-1)\right| \tag{10}$$

代一系列 DSC 曲线的原始数据：$H_{0,i}$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}$、$\left(\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\right)_i$ $(i=1,2,\cdots,n)$和常数 c 入方程(7)、(8)，代一系列 DTG 或 DSC 曲线的原始数据：β_i、$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_i$、$T_{0,i}$、$T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$和常数 c 入方程(9)、(10)，可得相应 E_α 值。

对等温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha) \tag{11}$$

由

$$f(\alpha)=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{k}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\frac{1}{A}\exp\left[\frac{E}{R(T+c)}\right] \tag{12}$$

及等 α，知

$$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_1\frac{\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right]}{A}=\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_2\frac{\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right]}{A}=\cdots=\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_n\frac{\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right]}{A} \tag{13}$$

得

$$\Omega_{\mathrm{isoVD}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]}{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_j\exp\left[\frac{E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]}-n(n-1)\right| \tag{14}$$

代一系列等温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：$\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}\right)_i$、$T_{\alpha,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$和常数 c 入方程(14)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-8　由 Vogel 型速率常数描述的非等温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^\alpha\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp\left[\frac{-E}{R(T+c)}\right]\mathrm{d}T=\frac{A}{\beta}I(E,T+c) \tag{15}$$

及等 α，得

$$\frac{A}{\beta_1}I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)=\frac{A}{\beta_2}I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)=\cdots=\frac{A}{\beta_n}I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c) \tag{16}$$

于是有

$$\begin{aligned}&\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}+\frac{\beta_3\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,3}+c)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,3}+c)}+\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}\\&+\frac{\beta_3\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,3}+c)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c)}+\cdots+\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m}+c)}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}+\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m}+c)}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}\\&+\cdots+\frac{\beta_{m-1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m}+c)}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m-1}+c)}+\frac{\beta_{m+1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m}+c)}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m+1}+c)}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m}+c)}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c)}\\&+\cdots+\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c)}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1}+c)}+\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c)}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}+\cdots+\frac{\beta_{n-1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n}+c)}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2}+c)}\end{aligned} \tag{17}$$

和

$$\Omega_{\mathrm{VI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,i}+c)}{\beta_i\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,j}+c)}-n(n-1)\right| \tag{18}$$

代一系列非等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i、$T_{\alpha,i}$、$T_{0,i}$ $(i=1,2,\cdots,n)$和常数 c 入方程(18)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为 Vogel 型非线性等转化率积分法[integral isoconversional non-linear (NL-INT) method]，$c=0$ 的 NL-INT 法为 Arrhenius 型 $NL\text{-}INT_0$ 法(简称 $NL\text{-}INT_0$ 法)。

对等温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tA\exp\left[\frac{-E}{R(T+c)}\right] \tag{19}$$

我们有

$$t_1A\exp\left[\frac{-E_\alpha}{R(T_{\alpha,1}+c)}\right]=t_2A\exp\left[\frac{-E_\alpha}{R(T_{\alpha,2}+c)}\right]=\cdots=t_nA\exp\left[\frac{-E_\alpha}{R(T_{\alpha,n}+c)}\right] \tag{20}$$

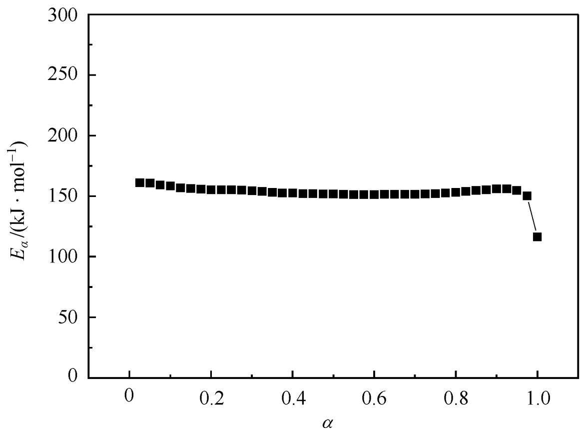
和

$$\Omega_{\mathrm{sol}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_i^n\sum_{j\neq i}^n\frac{t_i\exp\left[\dfrac{-E_\alpha}{R(T_{\alpha,i}+c)}\right]}{t_j\exp\left[\dfrac{-E_\alpha}{R(T_{\alpha,j}+c)}\right]}-n(n-1)\right| \tag{21}$$

代一系列等温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α处的数据：t_i、$T_{\alpha,i}$($i=1,2,\cdots,n$)和常数 c 入方程(21)，得满足该方程最小值的 E_α 值。

18-9　(1) $E=154.40\mathrm{kJ\cdot mol^{-1}}$，$A=10^{12.09}\mathrm{s^{-1}}$。

(2)



序号	α	E_α /(kJ · mol^{-1})	序号	α	E_α /(kJ · mol^{-1})
1	0.025	161.05	10	0.250	155.35
2	0.050	160.96	11	0.275	154.97
3	0.075	159.36	12	0.300	154.53
4	0.100	158.33	13	0.325	153.90
5	0.125	157.04	14	0.350	153.34
6	0.150	156.51	15	0.375	152.74
7	0.175	155.89	16	0.400	152.50
8	0.200	155.44	17	0.425	152.19
9	0.225	155.18	18	0.450	152.02

续表

序号	α	E_α/(kJ·mol^{-1})	序号	α	E_α/(kJ·mol^{-1})
19	0.475	151.91	30	0.750	152.09
20	0.500	151.86	31	0.775	152.62
21	0.525	151.70	32	0.800	153.20
22	0.550	151.40	33	0.825	153.89
23	0.575	151.38	34	0.850	154.60
24	0.600	151.31	35	0.875	155.46
25	0.625	151.47	36	0.900	156.08
26	0.650	151.52	37	0.925	156.09
27	0.675	151.50	38	0.950	154.90
28	0.700	151.61	39	0.975	150.24
29	0.725	151.77	40	1.000	116.43
$E_{\alpha=0.125\sim0.875}=152.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$					

(3)

Method	β/(K·min^{-1})	E/(kJ·mol^{-1})	lg(A_0/s^{-1})	r	Q
方程(24)	2	161.55	12.91	0.9998	0.000495
	5	148.90	11.54	0.9995	0.001715
	10	150.45	11.73	0.9993	0.002483
	20	150.03	11.71	0.9983	0.006025
平均值	E=152.73kJ·mol^{-1}, lg(A_0/s^{-1})=11.97				
方程(21)		154.40	12.09	0.99816	0.009341

$$\frac{d\alpha}{dT}=\frac{10^{12.45}}{\beta}T^{0.5}(1-\alpha)[-\ln(1-\alpha)]^{\frac{2}{3}}\exp(-1.837\times10^4/T)$$

18-10 (1)

β/(K·min^{-1})	T_p/K	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	E_0/(kJ·mol^{-1})	E_T/(kJ·mol^{-1})	E_{HGZ}/(kJ·mol^{-1})	$E_{NL\text{-}NIT}$/(kJ·mol^{-1})	T_{p0}/K	T_b/K
0.5172	446.15	184.69	18.55	182.95	184.82	185.41	184.82	439.56	448.71
1.008	453.15								
2.162	461.15								
5.385	470.15								
10.47	474.15								
22.73	481.15								

(2)

方程(12)			方程(41)		
a	E_{kj} /(kJ·mol^{-1})	$\lg(A_{0,kj}/s^{-1})$	b	E_{vH} /(kJ·mol^{-1})	$\lg(A_{0,vH}/s^{-1})$
0	185.41	18.64	0	189.26	21.74
0.5	183.53	17.09	0.001	187.48	21.34
0.6	183.15	16.78	0.002	185.70	20.93
0.7	182.77	16.47	0.003	183.91	20.53
1.0	181.64	15.55	0.004	182.13	20.12
1.5	179.76	14.00	0.005	180.35	19.71
2.0	177.87	12.46	0.006	178.56	19.31
2.5	175.99	10.91	0.007	176.78	18.90
3.0	174.10	9.36	0.008	175.00	18.49
3.5	172.22	7.82	0.009	173.21	18.09
4.0	170.33	6.27	0.010	171.43	17.68
4.5	168.45	4.73	0.011	169.65	17.27
5.0	166.56	3.18	0.012	167.86	16.87
5.5	164.68	1.64	0.013	166.08	16.46
6.0	162.79	0.09	0.014	164.30	16.05
6.5	160.91	−1.45	0.015	162.51	15.64
7.0	159.02	−3.00	0.016	160.73	15.24
7.5	157.14	−4.54	0.017	158.95	14.83
			0.018	157.16	14.42
			0.019	155.38	14.01
			0.020	153.60	13.61

$$\ln\left[\frac{\beta\left(a+\frac{E}{RT_{pi}}\right)}{T_{pi}^{a+1}}\right]=\ln A_0-\frac{E}{RT_{pi}} \tag{12}$$

$$\ln\left[\frac{\beta\left(b+\frac{E}{RT_{pi}}\right)}{e^{bT_{pi}}}\right]=\ln A_0-\frac{E}{RT_{pi}} \tag{41}$$

第19章 非等温条件下热爆炸临界温度(T_b)的估算方法

19-1 (1)(2)

样品	Kissinger 法			Ozawa 法		T_{p0} /K	$\Delta S^{\neq}$ /(J·mol^{-1}·K^{-1})	T_{p0}时热力学参数	
	E_k/(kJ·mol^{-1})	lg(A_k/s^{-1})	r_k	E_o/(kJ·mol^{-1})	r_o			$\Delta H^{\neq}$/(kJ·mol^{-1})	$\Delta G^{\neq}$/(kJ·mol^{-1})
1a	130.80	11.18	0.9947	131.66	0.9953	445.53	−38.71	127.10	144.34
1b	133.77	14.58	0.9984	133.41	0.9986	379.45	23.88	130.62	121.55
2a	137.20	10.03	0.9938	138.78	0.9945	508.41	−65.65	132.97	166.35
2b	165.57	16.26	0.9999	164.39	0.9999	425.46	55.10	162.03	138.59

(3)

样品	T_{SADT}/K= T_{e0}	b/K^{-1}	T_b/K	绝热至爆时间 t/s		
				$n=0$	$n=1$	$n=2$
1a	423.15	0.08958	434.31(435.11)	1528	1593	1661
1b	368.65	0.15816	374.97(377.53)	98.82	99.41	100.00
2a	470.55	0.07394	484.07(484.62)	702.28	707.22	712.20
2b	422.28	0.13866	429.49(431.71)	32.54	32.64	32.73

19-2 设在含能材料中进行着放热分解反应,其反应速率遵循方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-E/RT} \tag{1}$$

式中,α为t时刻含能材料已反应的分数,t为时间,s;A为表观指前因子 s^{-1};E为表观活化能,J·mol^{-1};R为普适气体常量,8.314J·mol^{-1}·K^{-1};T为温度 K;$f(\alpha)$为微分机理函数,对熔融态有机含能材料的热分解而言,$f(\alpha)=(1-\alpha)^n$,其中n为反应级数。由于热分解过渡到热爆炸时含能材料的分解深度不大,可以认为$f(\alpha)\approx 1$。因此,在图1所示的含能材料体积为V(cm^3)的反应体系中,单位体积(cm^3)含能材料在单位时间内因反应而放出的热量等于

$$q_1 = dVQAe^{-E/RT} \tag{2}$$

式中,d为含能材料的密度,g·cm^{-3};Q为分解反应的热效应,J·g^{-1};q_1(J·s^{-1})与T成指数关系,如图2曲线Ⅰ所示。

与此同时,在单位时间内因传热由反应区通过器壁向周围环境散失的热量等于

$$q_2 = \alpha(T-T_0)S \tag{3}$$

式中,α为传热系数,J·cm^{-2}·K^{-1}·s^{-1};T为药柱在某一时刻t的反应温度,K;T_0为容器壁温度,K;S为药柱表面积或容器内表面积,cm^{-2}。q_2(J·s^{-1})与T的关系为一直线,如图2直线Ⅱ所示。

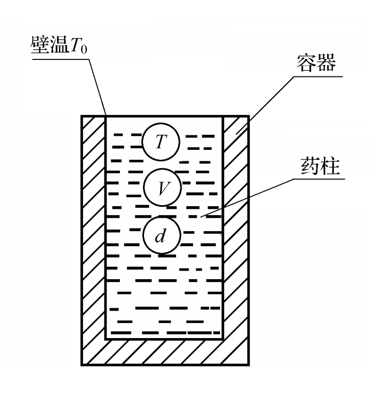


图 1　反应系统

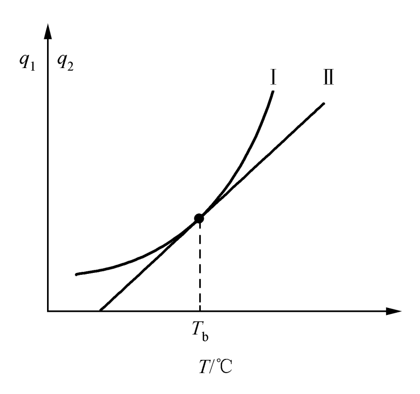


图 2　系统得热、散热与系统温度的关系

若反应系统内温度、浓度均匀一致，无传热、传质，反应单方向进行，则由放热曲线 I 与散热直线 II 相切时的切点条件

$$\begin{cases} (q_1)_{T_b} = (q_2)_{T_b} & (4) \\ \left(\dfrac{dq_1}{dT}\right)_{T_b} = \left(\dfrac{dq_2}{dT}\right)_{T_b} & (5) \end{cases}$$

和式(2)、式(3)知

$$\begin{cases} dVQA\,e^{-E/RT_b} = \alpha(T_b - T_0)S & (6) \\ dVQA\,e^{-E/RT_b}\dfrac{E}{RT_b^2} = \alpha S & (7) \end{cases}$$

由式(6)和式(7)联立，得

$$\Delta T_b = (T_b - T_0) = \frac{RT_b^2}{E} \tag{8}$$

式中，ΔT_b 称爆前升温，或爆前加热，或爆前发热。

由式(8)知

$$RT_b^2 - ET_b + ET_0 = 0 \tag{9}$$

$$T_b = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4RET_0}}{2R} = \frac{1 - \sqrt{1 - \dfrac{4RT_0}{E}}}{\dfrac{2R}{E}} = \frac{1 - 1 + \dfrac{4RT_0}{2E} + \dfrac{(4RT_0)^2}{8E^2} + \cdots}{\dfrac{2R}{E}} \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \tag{10}$$

式(10)代入式(7)

$$\frac{dQA\,e^{\frac{-E}{R\left(T_0 + \frac{RT_0^2}{E}\right)}}}{\alpha\dfrac{S}{V}}\frac{E}{R\left(T_0 + \dfrac{RT_0^2}{E}\right)^2} = \frac{dQA\,e^{\frac{-E}{RT_0\left(1 + \frac{RT_0}{E}\right)}}}{\alpha\dfrac{S}{V}}\frac{E}{RT_0^2\left(1 + \dfrac{RT_0}{E}\right)^2}$$

$$= \frac{dQA\,e^{-\frac{E}{RT_0}}\,e^{\frac{\left(1 - \frac{RT_0}{E}\right)}{\left(1 - \left(\frac{RT_0}{E}\right)^2\right)}}E}{\alpha\dfrac{S}{V}RT_0^2}\frac{1}{\left(1 + \dfrac{RT_0}{E}\right)^2}$$

$$= \frac{dQA\,e^{-\frac{E}{RT_0}}\,e^{\frac{\left(1 - \frac{RT_0}{E}\right)}{\left(1 - \left(\frac{RT_0}{E}\right)^2\right)}}E}{\alpha\dfrac{S}{V}RT_0^2}\frac{1}{1 + 2\dfrac{RT_0}{E} + \left(\dfrac{RT_0}{E}\right)^2}$$

$$\xrightarrow{\frac{RT_0}{E}\ll 1}\frac{dQAE\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0}}\mathrm{e}}{\alpha\frac{S}{V}RT_0^2}\times 1=1 \quad (11)$$

得

$$\frac{dQAE\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0}}}{\alpha\frac{S}{V}RT_0^2}=\frac{1}{\mathrm{e}}=\Psi$$

19-3　当 $\Psi=\Psi_{cr}$，$T_0=T_{acr}$，Semenov 热爆炸公式变为

$$\frac{dQAE\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_{acr}}}}{\alpha\frac{S}{V}RT_{acr}^2}=\frac{1}{\mathrm{e}}=\Psi_{cr} \quad (1)$$

由式(1)，知

$$\frac{E}{RT_{acr}^2}\exp\left(-\frac{E}{RT_{acr}}\right)=\frac{\alpha S\Psi_{cr}}{VQdA} \quad (2)$$

$$\frac{E^2}{R^2T_{acr}^2}\exp\left(-\frac{2E}{2RT_{acr}}\right)=\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA} \quad (3)$$

$$\frac{E^2}{R^2T_{acr}^2}\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\cdot\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)=\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA} \quad (4)$$

$$\frac{E^2}{R^2T_{acr}^2}\left[\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\right]^2=\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA} \quad (5)$$

$$\frac{E}{RT_{acr}}\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)=\sqrt{\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA}} \quad (6)$$

$$\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)=-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA}} \quad (7)$$

式(7)满足 Lambert W 函数 $W\exp(W)=x$ 的基本形式，其中 $W=-\frac{E}{2RT_{acr}}$，对含能材料均温化学体系，$\frac{RT_{acr}}{E}<0.05$，$W\ll-1$，于是有

$$-\frac{E}{2RT_{acr}}=\text{Lambert } W\left(-1,-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA}}\right) \quad (8)$$

式中，-1 是 Lambert W 函数的参数，表示在计算 $W=\text{Lambert } W(-1,x)$ 时，取 W_{-1} 这一解分支；x 是 Lambert W 函数的自变量。

据此，得临界环境温度的解析式

$$T_{acr}=\frac{-E}{2R\cdot\text{Lambert } W\left(-1,-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\alpha S\Psi_{cr}}{RVQdA}}\right)}$$

19-4　(1) $T_{00}=460.11\text{K}$，$T_{e0}=464.56\text{K}$，$T_{p0}=465.74\text{K}$

(2) $E_0=181.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_K=183.39\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A_K=10^{18.14}\text{s}^{-1}$

(3) $T_b=474.86\text{K}$

19-5　(1) $T_{00}=470.93\text{K}$，$T_{e0}=476.81\text{K}$，$T_{p0}=477.23\text{K}$

(2) $E_0=158.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_K=158.48\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A_K=10^{14.61}\text{s}^{-1}$

(3) $T_b=489.37\text{K}$

19-6　(1) $T_{00}=484.55\text{K}$，$T_{e0}=485.16\text{K}$，$T_{p0}=485.65\text{K}$

(2) $E_0=175.00\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_K=175.68\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A_K=10^{16.20}\text{s}^{-1}$

（3）T_b=496.89K

19-7　（1）T_{00}= 349.17K，T_{e0}=363.94K，T_{p0}=373.84K

（2）E_0=155.54kJ·mol^{-1}，E_K=157.16kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{19.29}s^{-1}$

（3）T_b=371.31K

19-8　（1）T_{00}= 403.97K，T_{e0}=433.91K，T_{p0}=436.38K

（2）E_0=184.17kJ·mol^{-1}，E_K=186.17kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{19.63}s^{-1}$

（3）T_b=442.76K

19-9　（1）T_{00}= 482.99K，T_{e0}=502.90K，T_{p0}=508.16K

（2）E_0=274.10kJ·mol^{-1}，E_K=279.60kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{26.22}s^{-1}$

（3）T_b=510.81K

19-10　（1）T_{00}= 476.52K，T_{e0}=506.55K，T_{p0}=506.90K

（2）E_0=171.32kJ·mol^{-1}，E_K=171.45kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{14.92}s^{-1}$

（3）T_b=519.65K

19-11　（1）T_{00}= 409.52K，T_{e0}=409.71K，T_{p0}=410.91K

（2）E_0=168.86kJ·mol^{-1}，E_K=170.56kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{19.24}s^{-1}$

（3）T_b=418.33K

19-12　（1）T_{00}= 489.01K，T_{e0}=525.31K，T_{p0}=525.61K

（2）E_0=267.29kJ·mol^{-1}，E_K=272.14kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{24.51}s^{-1}$

（3）T_b=534.19K

19-13　（1）T_{00}= 452.74K，T_{e0}=469.59K，T_{p0}=479.06K

（2）E_0=132.68kJ·mol^{-1}，E_K=131.25kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{11.64}s^{-1}$

（3）T_b=484.29K

19-14　（1）T_{00}= 456.33K，T_{e0}=478.31K，T_{p0}=500.79K

（2）E_0=128.08kJ·mol^{-1}，E_K=125.94kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{10.27}s^{-1}$

（3）T_b=494.16K

19-15　（1）T_{00}= 463.43K，T_{e0}=499.46K，T_{p0}=502.25K

（2）E_0=198.19kJ·mol^{-1}，E_K=199.78kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{18.08}s^{-1}$

（3）T_b=510.39K

19-16　（1）T_{00}= 463.94K，T_{e0}=483.03K，T_{p0}=483.95K

（2）E_0=326.59kJ·mol^{-1}，E_K=335.27kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{33.88}s^{-1}$

（3）T_b=489.12K

19-17　（1）T_{00}=418.63K，T_{e0}=443.50K，T_{p0}=453.68K

（2）E_0=123.76kJ·mol^{-1}，E_K=122.24kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{11.26}s^{-1}$

（3）T_b=457.56K

19-18　（1）T_{00}=439.99K，T_{e0}=450.79K，T_{p0}=450.91K

（2）E_0=282.55kJ·mol^{-1}，E_K=289.48kJ·mol^{-1}，A_K=$10^{31.16}s^{-1}$

（3）T_b=456.93K

第20章　含能材料热点起爆临界温度的估算方法

20-1　$T_{cr,hot\text{-}spot}$=528.66℃

20-2　$T_{cr,hot\text{-}spot}$=373.03℃

20-3　$T_{cr,hot\text{-}spot}=378.09$℃

20-4　$T_{cr,hot\text{-}spot}=504.73$℃

20-5　$T_{cr,hot\text{-}spot}=542.57$℃

20-6　$T_{cr,hot\text{-}spot}=598.68$℃

20-7　$T_{cr,hot\text{-}spot}=234.55$℃

20-8　$T_{cr,hot\text{-}spot}=573.06$℃

20-9　$T_{cr,hot\text{-}spot}=372.43$℃

20-10[309]　以 No.1 药剂为例：

$$H_i = C_p(T_i - T_0) = 0.459\mathrm{J\cdot g^{-1}\cdot ℃^{-1}}(534-27)℃ = 233\mathrm{J\cdot g^{-1}}$$

$$E_i = \frac{1}{2}u_p^2 = \frac{1}{2}\times 0.56\times 0.56\mathrm{mm^2\mu s^{-2}} = 0.157(\mathrm{m^2}\times 10^{-6})(\mathrm{s^{-2}}\times 10^{12})\frac{1}{1000}\mathrm{kg\cdot g^{-1}}$$

$$= 157\mathrm{m\cdot kg\cdot s^{-2}\cdot g^{-1}\cdot m} = 157\mathrm{N\cdot m\cdot g^{-1}} = 157\mathrm{J\cdot g^{-1}}$$

同理可得，表中其他药剂的 H_i 和 E_i 值。

序号	药　剂	C_p/(J·g^{-1}·℃$^{-1}$)	T_i/℃	H_i/(J·g^{-1})	u_p/(mm·μs^{-1})	E_i/(J·g^{-1})
1	(49% $KClO_4$+49% Mg/Al+2% Ca Resinate)	0.459	534	233	0.56～0.63	157～198
2	(80% Ti+20% Teflon)	0.256	511	124	0.28～0.40	38～80
3	(90% (Fe_2O_3-4Al)+10% Teflon)	0.679	506	325	0.33	54
4	$3Fe_3O_4$-8Al	0.67	936	626	1.13	634
5	$3Fe_3O_4$-8Al	0.67	936	626	1.17	684
6	(33% $TiH_{0.65}$+67% $KClO_4$)	0.69	500	329	0.72	259
7	2B-Ti	0.67	1000	653	1.35	912
8	3Pt-Hf	0.21	235	43.7	0.29	43.5

第 21 章　含能材料撞击感度(特性落高，H_{50})的估算方法

21-1　$H_{50}=28.72$cm

21-2　$H_{50}=35.00$cm

21-3　$H_{50}=23.71$cm

21-4　$H_{50}=19.45$cm

21-5　$H_{50}=18.88$cm

21-6　$H_{50}=27.11$cm

21-7　$H_{50}=13.24$cm

21-8　$H_{50}=25.66$cm

21-9　$H_{50}=16.94$cm

第 22 章　放热系统热感度的估算方法

22-1[310]　设在气相中进行某一 n 级反应，其反应速率为

$$W = A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}} a^n \tag{1}$$

式中，A 为指前因子，s^{-1}；E 为活化能，$\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$；$R$ 为通用气体常数，$8.314\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$；$T$ 为容器壁温度，K；a 为每立方厘米中气体的分子数，$\mathrm{cm^{-3}}$；n 为反应级数。

则在体积为 V 的容器中，单位时间内因反应而放出的热量为

$$q_1 = VQ'W \tag{2}$$

式中，Q' 为每一个基本反应所放出的热量，因此

$$Q' = \frac{Q}{N} \tag{3}$$

式中，Q 为生成一克分子产物所放出的热量；N 为 Avogadro 常量，$6.024\times10^{23}\mathrm{mol^{-1}}$。

以式(1)、式(3)代入式(2)，得

$$q_1 = \frac{VQAa^n\mathrm{e}^{\frac{-E}{RT}}}{N} \tag{4}$$

与此同时，单位时间内由反应区通过器壁而散失的热量等于

$$q_2 = \alpha(T - T_0)S \tag{5}$$

式中，T 为气体温度，K；T_0 为器壁温度，K；S 为容器面积，$\mathrm{cm^2}$；α 为传热系数，$\mathrm{J \cdot cm^{-2} \cdot K^{-1} \cdot s^{-1}}$。

由方程(4)和方程(5)相切的切点条件

$$\begin{cases} (q_1)_{T_\mathrm{b}} = (q_2)_{T_\mathrm{b}} \\ \left(\dfrac{\mathrm{d}q_1}{\mathrm{d}T}\right)_{T_\mathrm{b}} = \left(\dfrac{\mathrm{d}q_2}{\mathrm{d}T}\right)_{T_\mathrm{b}} \end{cases} \tag{6}$$

得

$$\frac{VQAa^n\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}}}{N} = \alpha(T_\mathrm{b} - T_0)S \tag{7}$$

$$\frac{VQAa^n\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_\mathrm{b}}}}{N}\frac{E}{RT_\mathrm{b}^2} = \alpha S \tag{8}$$

式(7)和式(8)联立，得

$$\frac{RT_\mathrm{b}^2}{E} - T_\mathrm{b} + T_0 = 0 \tag{9}$$

$$T_\mathrm{b} = \frac{1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}}{\frac{2R}{E}} = \frac{1 - \left[1 - \frac{\left(\frac{4RT_0}{E}\right)}{2} - \frac{\left(\frac{4RT_0}{E}\right)^2}{8} - \cdots\right]}{\frac{2R}{E}} \approx T_0 + \frac{RT_0^2}{E} \tag{10}$$

$$\Delta T_\mathrm{b} = T_\mathrm{b} - T_0 = \frac{RT_0^2}{E} \tag{11}$$

由式(11)代入式(8)得热自燃条件式

$$\frac{VQAa^n\mathrm{e}^{-\frac{E}{R(T_0+\Delta T_\mathrm{b})}}}{N\alpha S}\frac{E}{R(T_0+\Delta T_\mathrm{b})^2} = \frac{QEAa^n\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0\left(1+\frac{\Delta T_\mathrm{b}}{T_0}\right)}}}{N\frac{\alpha S}{V}R}\frac{1}{T_0^2\left(1+\frac{\Delta T_\mathrm{b}}{T_0}\right)^2}$$

$$\overset{\frac{\Delta T_\mathrm{b}}{T_0}\ll1}{\approx} \frac{QEAa^n\mathrm{e}^{\frac{-E}{RT_0}}\mathrm{e}}{N\alpha\frac{S}{V}RT_0^2} = 1 \tag{12}$$

该式描述了热自燃时气体浓度 a 与容器温度（T_0）间的关系。

标准状态下：

$$a = \frac{6.024 \times 10^{23}}{22400} = 2.7 \times 10^{19}$$

$$a = \frac{P_{273}}{760} \times 2.7 \times 10^{19}$$

$$P_{273} = \frac{760}{2.7 \times 10^{19}} a$$

温度为 T_0 时，由 $P_{273}V = nRT_{273.15}$，$PV = nRT_0$ 知

$$P = P_{273} \cdot \frac{T_0}{273.15} = \frac{760\,aT}{273.15 \times 2.7 \times 10^{19}} = 10^{-19} aT_0 \tag{13}$$

$$a = \frac{P}{T_0} 10^{19} \tag{14}$$

式(16-14)代入式(16-12)，得

$$\frac{VQAP^n eE \times 10^{19n}}{NR\alpha ST_0^{2+n}} e^{\frac{-E}{RT_0}} = 1 \tag{15}$$

$$\frac{P^n}{T_0^{2+n}} = \left(\frac{P}{T_0^{1+\frac{2}{n}}}\right)^n = e^{\frac{E}{RT_0}} \frac{NR\alpha S}{VQAeE \times 10^{19n}} \tag{16}$$

$$n\lg \frac{P}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{E}{RT_0}\lg e + \lg \frac{NR\alpha S}{VQAeE \times 10^{19n}} \tag{17}$$

$$\lg \frac{P}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{0.217E}{n}\frac{1}{T_0} + \frac{1}{n}\lg \frac{NR\alpha S}{VQAeE \times 10^{19n}} \tag{18}$$

将式(19)

$$\alpha = \frac{4\lambda}{r} \tag{19}$$

和平板容器

$$\frac{V}{S} = 2r \tag{20}$$

代入式(12)，得

$$\frac{QEAa^n e^{\frac{-E}{RT_0}} e \cdot 2r^2}{NRT_0^2 4\lambda} = 1$$

$$\delta_{cr} = \frac{Er^2 QAa^n e^{\frac{-E}{RT_0}}}{NRT_0^2\lambda} = \frac{2}{e} = 0.74 \tag{21}$$

考虑温度分布引起 Q_1 的不同

$$\delta_{cr} = \frac{Er^2 QAa^n e^{\frac{-E}{RT_0}}}{NRT_0^2\lambda} = 0.88 \tag{22}$$

对圆柱形容器和球形容器，则分别有

$$\delta_{cr} = \frac{Er^2 QAa^n e^{\frac{-E}{RT_0}}}{NRT_0^2\lambda} = 2.00 \tag{23}$$

$$\delta_{cr} = \frac{Er^2 QAa^n e^{\frac{-E}{RT_0}}}{NRT_0^2\lambda} = 3.32 \tag{24}$$

式(14)代入式(22)或式(23)、式(24)，得

$$\lg \frac{p}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{0.217E}{n}\frac{1}{T_0} + \frac{1}{n}\lg \frac{NR\lambda\delta_{cr}}{QAEr^2 \cdot 10^{19n}}$$

22-2　根据 Fourier 定律，通过 $x = x$，$y = y$，$z = z$ 三个表面导入如图 1 所示的微元体的热流量为

$$\begin{cases} Q_x = -\lambda \dfrac{\partial T}{\partial x} \mathrm{d}y\mathrm{d}z \\ Q_y = -\lambda \dfrac{\partial T}{\partial y} \mathrm{d}x\mathrm{d}z \\ Q_z = -\lambda \dfrac{\partial T}{\partial z} \mathrm{d}x\mathrm{d}y \end{cases} \tag{1}$$

通过 $x = x + \mathrm{d}x$，$y = y + \mathrm{d}y$，$z = z + \mathrm{d}z$ 三个表面导出微元体的热流量为

$$\begin{cases} Q_{x+\mathrm{d}x} = -\lambda \dfrac{\partial}{\partial x}\left(T + \dfrac{\partial T}{\partial x}\mathrm{d}x\right) \mathrm{d}y\mathrm{d}z \\ Q_{y+\mathrm{d}y} = -\lambda \dfrac{\partial}{\partial y}\left(T + \dfrac{\partial T}{\partial y}\mathrm{d}y\right) \mathrm{d}x\mathrm{d}z \\ Q_{z+\mathrm{d}z} = -\lambda \dfrac{\partial}{\partial Z}\left(T + \dfrac{\partial T}{\partial z}\mathrm{d}z\right) \mathrm{d}x\mathrm{d}y \end{cases} \tag{2}$$

对非稳态、有内热源、物性 λ、c、p 为常量的各向同性材料，由能量守恒定律知热平衡式为

$$\begin{aligned} &\text{导入微元体的总热流量} + \text{微元体内热源的热流量} \\ &= \text{微元体内能的增量} + \text{导出微元体的总热流量} \end{aligned} \tag{3}$$

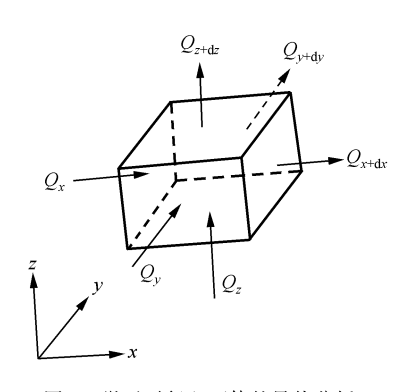


图 1　微元平行六面体的导热分析

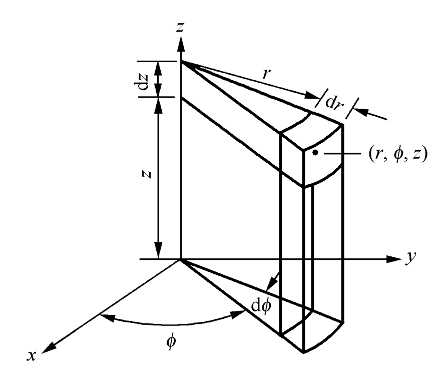


图 2　圆柱坐标中微元体示意图

其中

$$\text{左边第一项} = (Q_x + Q_y + Q_z) \tag{4}$$

$$\text{左边第二项} = Q_1 = \{ \rho Q A f(\alpha) \mathrm{e}^{\frac{-E}{RT}} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \} \tag{5}$$

$$\text{右边第一项} = \rho C \frac{\partial T}{\partial t} \mathrm{d}x\mathrm{d}y\mathrm{d}z \tag{6}$$

$$\text{右边第二项} = (Q_{x+\mathrm{d}x} + Q_{y+\mathrm{d}y} + Q_{z+\mathrm{d}z}) \tag{7}$$

式中，λ 为热导率，$\mathrm{J \cdot cm^{-1} \cdot K^{-1}}$；$C$ 为比热容，$\mathrm{J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}}$；$T$ 为温度，K；Q_x、Q_y、Q_z、Q_1、$Q_{x+\mathrm{d}x}$、$Q_{y+\mathrm{d}y}$、$Q_{z+\mathrm{d}z}$ 为热流量，$\mathrm{J \cdot s^{-1}}$；ρ 为密度，$\mathrm{g \cdot cm^{-3}}$；Q 为总分解焓，$\mathrm{J \cdot g^{-1}}$；A 和 E 分别为放热分解反应的表观指前因子($\mathrm{s^{-1}}$)和表观活化能($\mathrm{J \cdot mol^{-1}}$)。

于是，由式(3)得

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right) + \frac{Q}{c} A f(\alpha) \mathrm{e}^{\frac{-E}{RT}} \tag{8}$$

式中，$\dfrac{\lambda}{\rho c} = a$ 称热扩散率或导温系数，$\mathrm{cm^2 \cdot s^{-1}}$。

式(8)转换成如图 2 所示的圆柱坐标表达式时，在 $\begin{cases} x = r\cos\phi \\ y = r\sin\phi \\ z = z \end{cases}$ 变换下，有

$$\frac{\partial T}{\partial t}=\frac{\lambda}{\rho c}\left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial z^2}\right)+\frac{Q}{c}Af(\alpha)e^{-E/RT}$$

该式称非稳态、常物性、有内热源的二维导热微分方程式。

22-3　在 $T=T(x,y,z)$ 和圆柱坐标 $\begin{cases} x=r\cos\phi \\ y=r\sin\phi \\ z=z \end{cases}$ 变换下，有

$$\frac{\partial T}{\partial r}=\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial r}+\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial r}+\frac{\partial T}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial r}=\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\cos\phi+\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\sin\phi \tag{1}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}&=\left(\frac{\partial T_x}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial r}+\frac{\partial T_x}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial r}\right)\cdot\cos\phi+\left(\frac{\partial T_y}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial r}+\frac{\partial T_y}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial r}\right)\cdot\sin\phi\\&=\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\cdot\cos\phi+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}\cdot\sin\phi\right)\cdot\cos\phi+\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}\cdot\cos\phi+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\cdot\sin\phi\right)\cdot\sin\phi\\&=\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\cdot\cos^2\phi+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}\cdot(2\sin\phi\cos\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\sin^2\phi\end{aligned} \tag{2}$$

$$\frac{\partial T}{\partial \phi}=\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial \phi}+\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial \phi}+\frac{\partial T}{\partial z}\cdot\frac{\partial z}{\partial \phi}=\frac{\partial T}{\partial x}(-r\sin\phi)+\frac{\partial T}{\partial y}(r\cos\phi) \tag{3}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2}&=\left(\frac{\partial T_x}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial \phi}+\frac{\partial T_x}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial \phi}\right)(-r\sin\phi)+\frac{\partial T}{\partial x}(-r\cos\phi)+\left(\frac{\partial T_y}{\partial x}\cdot\frac{\partial x}{\partial \phi}+\frac{\partial T_y}{\partial y}\cdot\frac{\partial y}{\partial \phi}\right)(r\cos\phi)+\frac{\partial T}{\partial y}(-r\sin\phi)\\&=\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(-r\sin\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}(r\cos\phi)\right](-r\sin\phi)+\frac{\partial T}{\partial x}(-r\cos\phi)+\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}(-r\sin\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}(r\cos\phi)\right](r\cos\phi)\\&\quad+\frac{\partial T}{\partial y}(-r\sin\phi)=\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}(r^2\sin^2\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}(-2r^2\sin\phi\cos\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}(r^2\cos^2\phi)+\frac{\partial T}{\partial x}(-r\cos\phi)+\frac{\partial T}{\partial y}(-r\sin\phi)\end{aligned} \tag{4}$$

所以

$$\begin{aligned}&\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\cdot\frac{\partial^2 T}{\partial \phi^2}\\&=\left[\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\frac{\cos\phi}{r}+\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\frac{\sin\phi}{r}\right]+\left[\frac{\partial T}{\partial x}\cdot\left(-\frac{\cos\phi}{r}\right)+\frac{\partial T}{\partial y}\cdot\left(-\frac{\sin\phi}{r}\right)+\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\sin^2\phi\right.\\&\quad\left.+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}(-2\sin\phi\cos\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\cos^2\phi\right]+\left[\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\cos^2\phi+\frac{\partial^2 T}{\partial x\partial y}(2\sin\phi\cos\phi)+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\sin^2\phi\right]\\&=\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial y^2}\end{aligned}$$

22-4[310]　若：(1) 爆前升温 ΔT_b 远小于器壁绝对温度 T_0；

(2) 在研究范围内，反应单方向进行；

(3) 反应区内的热交换以纯导热方式进行；

(4) 器壁的热导率很大，认为 T_0 是恒定的；

(5) 分解反应的速率只与 $e^{-E/RT}$ 有关，忽略各点温度和含能材料密度对指前因子的影响；

(6) 忽略爆前反应期内原始含能材料的消耗，则对各向同性均匀含能材料在如图 1 所示无限长平板容器(平行板温度为 T_0，两板相距 $2r$，x 轴与两板互相垂直，两板间的中心平面坐标为 $x=0$)中进行的反应，在其热导率不随温度和传热方向改变时为一维稳定传热，其方程为

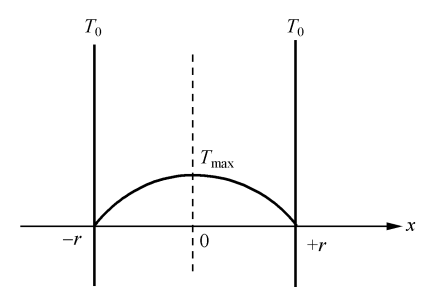


图 1　反应器内的温度分布

$$\lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + Q_1 = \lambda \frac{d^2 T}{dx^2} + QA e^{-E/RT} = 0 \tag{1}$$

式中，λ为含能材料的热导率；$Q_1 = Qf(\alpha)Ae^{-E/RT}$，$Q$为单位体积含能材料的放热量，$J \cdot cm^{-3} \cdot s^{-1}$；$Q_1$为平板容器内含能材料在单位时间内因反应而放出的热量，$J \cdot s^{-1}$。

设容器内各点 Q_1 一样，则由积分式(18-15)，得

$$\frac{dT}{dx} = -\frac{Q_1}{\lambda}x + C \tag{2}$$

因为

$$x = 0 \text{ 时}, \quad \frac{dT}{dx} = 0$$

所以

$$C = 0, \quad \frac{dT}{dx} = -\frac{Q_1}{\lambda}x \tag{3}$$

积分式(3)，得

$$T = -\frac{1}{2}\frac{Q_1}{\lambda}x^2 + C'' \tag{4}$$

因为 $x = \pm r$ 时，$T = T_0$，所以

$$C'' = T_0 + \frac{1}{2}\frac{Q_1}{\lambda}r^2, \quad T - T_0 = \frac{1}{2}\frac{Q_1}{\lambda}r^2\left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right) \tag{5}$$

在容器中央，$x = 0$，$T = T_{max}$，所以

$$\Delta T_{max} = T_{max} - T_0 = \frac{1}{2}\frac{Q_1}{\lambda}r^2 \tag{6}$$

$$Q_1 = \frac{2\lambda}{r^2}\Delta T_{max} \tag{7}$$

由热传导通过表面 S 的热导为

$$q_2 = -\lambda\left(\frac{dT}{dx}\right)_r S \tag{8}$$

$x = r$ 时，式(3)变为

$$\left(\frac{dT}{dx}\right)_r = -\frac{Q_1}{\lambda}r \tag{9}$$

联立式(8)和式(9)，得

$$q_2 = Q_1 rS \tag{10}$$

式(6)、式(7)代入式(10)，得

$$q_2 = \frac{2\lambda}{r^2}(T_{max} - T_0)rS = \frac{2\lambda}{r}(T_{max} - T_0)S \tag{11}$$

令 $T = \frac{T_{max} + T_0}{2}$，得

$$T_{max} = 2T - T_0 \tag{12}$$

式(12)代入式(11)，得

$$q_2 = \frac{4\lambda}{r}(T - T_0)S \tag{13}$$

式(13)与 $q_2 = \alpha(T - T_0)S$ 比较，得

$$\alpha = \frac{4\lambda}{r} \tag{14}$$

对平板容器

$$\frac{V}{S}=2r \tag{15}$$

将式(14)和式(15)代入 Semenov 公式，得

$$\frac{QEA\,\mathrm{e}^{-E/RT_0}}{\alpha\frac{S}{V}RT_0^2}=\frac{QEA\,\mathrm{e}^{-E/RT_0}}{\frac{4\lambda}{r}\frac{1}{2r}RT_0^2}=\frac{QEA\,r^2\mathrm{e}^{-E/RT_0}}{2\lambda RT_0^2}=\frac{1}{\mathrm{e}} \tag{16}$$

$$\frac{QEA\,r^2\mathrm{e}^{-E/RT_0}}{\lambda RT_0^2}=\frac{2}{\mathrm{e}}=\frac{2}{2.7183}=0.74 \tag{17}$$

类似地，对圆柱形容器，由 $\frac{V}{S}=\frac{r}{2}$，得

$$\frac{QEA\,r^2\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0}}}{\lambda RT_0^2}=\frac{8}{\mathrm{e}}=2.94 \tag{18}$$

对球形容器，由 $\frac{V}{S}=\frac{\frac{4}{3}\pi r^3}{4\pi r^2}=\frac{r}{3}$，知

$$\frac{QEA\,r^2\mathrm{e}^{-E/RT_0}}{\lambda RT_0^2}=\frac{12}{\mathrm{e}}=4.41 \tag{19}$$

由假设(1) $\frac{\Delta T}{T_0}\ll 1$，设 $\theta=T-T_0$，则有

$$\frac{\theta}{T_0}\ll 1,\quad \mathrm{e}^{-E/RT}=\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0}}\cdot\mathrm{e}^{\frac{E\theta}{RT_0^2}} \tag{20}$$

式(20)代入式(1)，得

$$\frac{\mathrm{d}^2T}{\mathrm{d}x^2}=\frac{\mathrm{d}^2\theta}{\mathrm{d}x^2}=\Delta_x\theta=-\frac{Q}{\lambda}A\,\mathrm{e}^{-E/RT_0}\cdot\mathrm{e}^{\frac{E\theta}{RT_0^2}} \tag{21}$$

式中，Δ 为 Laplacian 算符。

引入无因子温度 $\Phi=\frac{E\theta}{RT_0^2}$，无因次坐标 $\varepsilon=\frac{x}{r}$，式(21)可写为

$$\Delta_\varepsilon\Phi=-\frac{Q}{\lambda}A\,\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT_0}}\mathrm{e}^{\Phi}r^2\frac{E}{RT_0^2} \tag{22}$$

式中，r 为容器尺寸。

将器壁边界条件：$\varepsilon=1$ 时，$\Phi=0$，引入式(22)，得

$$\Delta_\varepsilon\Phi=-\left(\frac{QEr^2A}{\lambda RT_0^2}\mathrm{e}^{-E/RT_0}\right)\mathrm{e}^{\Phi}=-\delta\exp(\Phi) \tag{23}$$

式中，δ 为 Frank-Kamenetskii 参数，其表达式为

$$\delta=\frac{QEr^2A}{\lambda RT_0^2}\mathrm{e}^{-E/RT_0} \tag{24}$$

解方程(23)，得

$$\exp(\Phi)=\frac{a'}{\mathrm{ch}^2\left(b'\pm\sqrt{\frac{a'\delta}{2}}\varepsilon\right)} \tag{25}$$

式中，a'、b' 为两积分常数；ch 为双曲余弦函数符号。

因曲线对称，$\left(\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\varepsilon}\right)_{\varepsilon=0}=0$，求得 $b'=0$，于是式(25)可写为

$$\exp(\Phi)=\frac{a'}{\mathrm{ch}^2\left(\sqrt{\frac{a'\delta}{2}}\varepsilon\right)} \tag{26}$$

用器壁边界条件 $\varepsilon=1$ 时 $\Phi=0$，积分式(26)，得

$$a' = \mathrm{ch}^2 \sqrt{\frac{a'\delta}{2}} \tag{27}$$

令 δ等于一定值代入式(27),若有解,将解得的 a'代入式(27),得温度稳定分布的规律。若无解,则说明温度分布已不可能,意味含能材料要发生爆炸。由此可知:热爆炸的界限条件是 δ代入式(27)恰好无解,此时的 δ称热爆炸的条件参数。

引入新参数 σ,令 $a' = \mathrm{ch}^2\sigma$,代入式(27),消去 a',得

$$\frac{\mathrm{ch}\sigma}{\sigma} = \left(\frac{\delta}{2}\right)^{-\frac{1}{2}} \tag{28}$$

很明显,$\frac{\mathrm{ch}\sigma}{\sigma}$极小时,$\delta$值将极大,这就是热爆炸条件式中所要求的 δ的界限值。该值用 $\delta_{界限}$ 或 δ_{cr} 表示。

用图解法解式(28),得

$$\delta_{界限} == \frac{QEr^2A}{RT_0^2 x}\exp(-E/RT_0) = 0.88 \tag{29}$$

而 $\delta_{界限}$ 对应的 σ值等于 1.2,由此得最大爆前加热 $T_{max} - T_0 = 1.2\frac{RT_0^2}{E}$。

对无限长的圆柱容器和球形容器,相当于式(23)的微分方程分别为

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2} + \frac{1}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\varepsilon} = -\delta\exp(\Phi) \tag{30}$$

$$\frac{\mathrm{d}^2\Phi}{\mathrm{d}\varepsilon^2} + \frac{2}{\varepsilon}\frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\varepsilon} = -\delta\exp(\Phi) \tag{31}$$

用数值积分法解式(30)和式(31),热爆炸临界条件为

圆柱:$\delta_{界限} = 2.00$,最大爆前加热

$$T_{max} - T_0 = 1.37\frac{RT_0^2}{E}$$

球:$\delta_{界限} = 3.32$,最大爆前加热

$$T_{max} - T_0 = 1.60\frac{RT_0^2}{E}$$

设 $\delta = \delta_{cr}$,$T_0 = T_{acr}$,则由式(24)知

$$\delta_{cr} = \frac{QEr^2\rho A}{\lambda RT_{acr}^2}\mathrm{e}^{-E/RT_{acr}} \tag{32}$$

式中,δ_{cr} 为 Frank-Kamenetskii 参数临界值。

由式(32)知

$$\frac{E}{RT_{acr}^2}\exp\left(-\frac{E}{RT_{acr}}\right) = \frac{\lambda\delta_{cr}}{r^2Q\rho A} \tag{33}$$

$$\frac{E^2}{R^2T_{acr}^2}\left[\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\right]^2 = \frac{E\lambda\delta_{cr}}{Rr^2Q\rho A} \tag{34}$$

$$\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right)\exp\left(-\frac{E}{2RT_{acr}}\right) = -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\lambda\delta_{cr}}{Rr^2Q\rho A}} \tag{35}$$

式(35)满足 Lambert W 函数 $W\exp(W) = x$ 的形式,应用 Lambert W 函数,取 W_{-1} 这一解分支,得

$$-\frac{E}{2RT_{acr}} = \text{Lambert } W\left(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\lambda\delta_{cr}}{Rr^2Q\rho A}}\right) \tag{36}$$

据此,得非均温化学放热系统热爆炸临界环境温度 T_{acr} 表达式

$$T_{acr} = \frac{-E}{2R\cdot \text{Lambert}W\left(-1, -\frac{1}{2}\sqrt{\frac{E\lambda\Psi_{cr}}{Rr^2Q\rho A}}\right)} \tag{37}$$

式(24)中 r 用直径 d 表示时，有

$$\delta_{cr} = \frac{QEr^2\rho A\,e^{-\frac{E}{RT_{acr}}}}{\lambda RT_{acr}^2} = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 QE\rho A\,e^{-E/RT_{acr}}}{\lambda RT_{acr}^2} \tag{38}$$

$$\left(\frac{d}{2}\right)^2 = \frac{\delta_{cr}\lambda RT_{acr}^2}{QE\rho A}e^{E/RT_{acr}} \tag{39}$$

$$\left(\frac{d}{T_{acr}}\right)^2 = \frac{4\delta_{cr}\lambda R}{QE\rho A}e^{E/RT_{acr}} \tag{40}$$

$$\ln\left(\frac{d}{T_{acr}}\right) = \frac{1}{2}\ln\frac{4\delta_{cr}\lambda R}{QE\rho A} + \frac{E}{2RT_{acr}} = a + b\frac{1}{T_{acr}} \tag{41}$$

式中，$a = \frac{1}{2}\ln\frac{4\delta_{cr}\lambda R}{QE\rho A}$，$b = \frac{E}{2RT_{acr}}$。

22-5 (1) 求活化能：众所周知，对凝聚态物质而言，热爆炸稳定理论的界限条件式可写成

$$\delta_{界限} = \frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT_0^2}r^2 A\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \tag{1}$$

将式(1)改写成药柱尺寸与温度的关系式，则有

$$\ln\frac{d}{T_0} = A_1 + \frac{B_1}{T_0} \tag{2}$$

式中，$A_1 = \frac{1}{2}\ln\frac{4\delta_{界限}\lambda R}{QEA}$；$B_1 = \frac{E}{2R}$；$d$ 为反应器或药柱的直径；Q、E、A 分别为反应的热效应、活化能和指前因子；r、T_0、λ 分别为反应容器的半径、器壁的绝对温度和反应物的热导率；R、$\delta_{界限}$ 分别为通用气体常数和热爆炸的界限准数。

根据表中的实验结果，由 $\ln\frac{d}{T_{cr}}$ 对 $\frac{1}{T_{cr}}$ 的关系，算得该反应的活化能为 212.5kJ·mol^{-1}，与缓慢反应动力学得到的活化能 220.5kJ·mol^{-1}颇接近。

(2) 求指前因子和反应速度常数：按式(1)并已知装药密度 ρ=1.63g·cm^{-3}，Q=2175.7J·g^{-1}，λ=2.93×10^{-3}J·cm^{-1}·s^{-1}·K^{-1}，E=212.5kJ·mol^{-1}，$\delta_{界限} = f\left(\frac{E}{RT_0}\right)$ 的关系；则由表中的实验值可求算指前因子，所得结果示于表中：

药柱直径，d/mm	临界温度，T_{cr}/℃	指前因子，A/s^{-1}(本文理论值)
3.8	221	1.26×10^{19}
6.0	213	1.15×10^{19}
7.0	209	1.27×10^{19}
8.0	207	1.21×10^{19}
9.2	205	1.13×10^{19}

由此可见，在上述温度区间内，指前因子改变不大，故在以后计算中可用其算术平均值 1.21×10^{19}s^{-1}；而从缓慢化学反应动力学得到的指前因子为 10$^{19.7}$s^{-1}，二者颇吻合。

同时可知奥克托今在 205～221℃的温度区间内的分解反应速度常数为 $1.21\times10^{19}\exp\left(-\frac{212500}{RT_0}\right)$。

(3) 求药柱尺寸与热爆炸临界温度的关系：从上面得到的动力学数据和已知的热化学和热导率数据，按式(1)求得奥克托今药柱直径与临界温度的关系，结果示于图 1。由图 1 可见，理论值能很好地落在实验曲线上，说明上面得到的动力学参数具有一定的正确性。

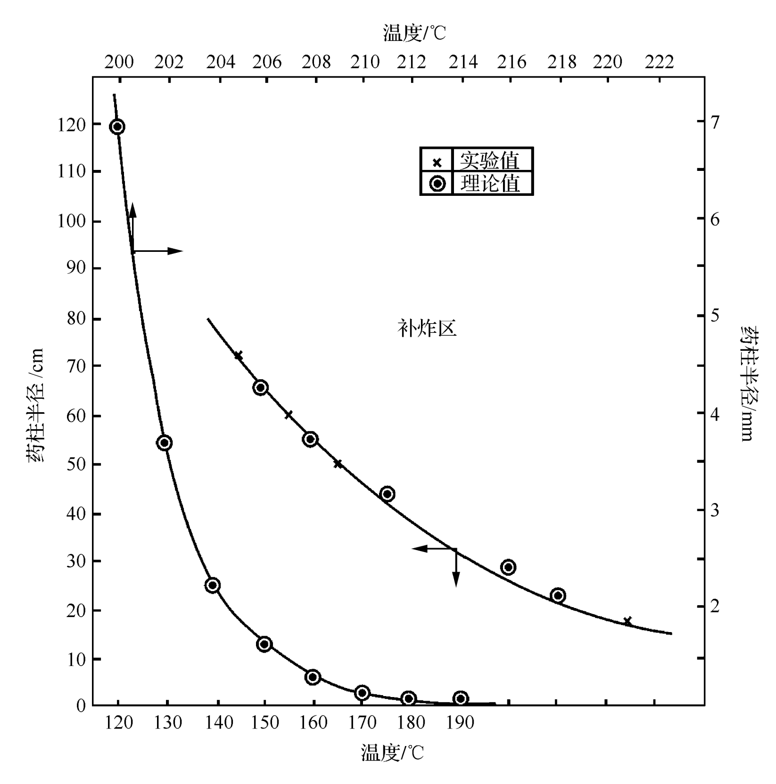


图 1　奥克托今药柱直径与热爆炸临界温度的关系

假设 120～190℃温度范围内奥克托今的形式动力学改变不大(因此时该物质仍为固态),则同理可得图 1 所示另一条曲线。

由此看来,热爆炸的实验研究对凝聚炸药燃烧反应动力学的探讨,对药柱加工、预防爆炸和保证操作安全等均具有实际意义。

22-6　如果硝化甘油的热分解速度与温度的关系遵循阿累尼乌斯方程,视传热仅以导热方式进行,则应用 F-K 式就可进行定量的分析。

1. 基本数据的确立

(1) 热爆炸的界限准数 $\delta_{界限}$。在 F-K 热爆炸公式的推导中,认为反应器形状一定时,$\delta_{界限}$ 将是常数。后来根据 Walker 和 Parks 研究的结果,认为 $\delta_{界限}$ 不但随容器形状而异,而且是温度和活化能的函数,如下表所示:

$\alpha=E/RT_0$	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
$\delta_{圆柱形}$	2.11	2.08	2.07	2.06	2.05	2.04	2.04	2.03	2.03	2.03	2.02	2.02	2.01	2.01	2.01	2.01	2.01
$\delta_{球形}$	3.51	3.47	3.44	3.42	3.41	3.40	3.38	3.38	3.38	3.37	3.36	3.36	3.35	3.35	3.34	3.34	3.34

(2) 活化能 (E) 和指前因子 (A)。通常,E 和 A 值从中等装填密度下($\delta\approx100\times10^{-4}\,g\cdot cm^{-3}$)热分解实验数据中求出。今由 Светлов 的实验数据得:$E=182.4\,kJ\cdot mol^{-1}$;$A=10^{18.4}\,s^{-1}$。

(3) 反应热效应 (Q) 和热导率 (λ_{NG})。取 $Q=3138\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,即约为硝化甘油爆热的一半。理论计算和实验的爆热值分别为 $6083.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$和 $6175.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$。

事实上,在硝酸酯类炸药的热分解产物中,绝大部分以吸热的氧化氮气体出现,硝化甘油分子中的可燃元素远没有完全氧化,故缓慢热分解反应的热效应比反应生成热力学上的最终产物(N_2、H_2O 和 CO_2 等)时的热效应要小得多。而且,当 $E=167.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$时,即使 Q 值变化一倍,由 F-K 公式计算的爆炸温度也仅变化 5%。因此,可认为我们选取的热效应值是可信的。

热导率 λ_{NG}在热爆炸计算中起着很大作用,按文献取 $\lambda_{NG}=1.674\times10^{-3}\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$。

2. 热爆炸温度与反应容器大小的关系

设温度为 80℃,则 $\alpha=\dfrac{E}{RT_0}=62.15$,由 $\delta_{界限}=f\left(\dfrac{E}{RT_0}\right)$ 关系得:$\delta_{圆柱形}=2.03$,$\delta_{球形}=3.38$,将这些值联同 Q、E、λ以及硝化甘油的比重 $d=1.59\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$一起代入 F-K 式,得圆柱形和球形容器的热爆炸临界半径分别为:$r_{圆柱形}=12.3\text{cm}$;$r_{球形}=15.9\text{cm}$。佐证相同直径的储器,球形容器确实比圆柱形容器更安全。同理可得较低和较高温度下的热爆炸临界半径值,如:60℃时,$r_{圆柱形}=2.4\text{m}$,$r_{球形}=3.0\text{m}$;200℃时,$r_{圆柱形}=0.2\text{mm}$,$r_{球形}=0.25\text{mm}$,此值与硝化甘油的爆发点实验值为 200℃十分相符,这也反过来证明我们前面所采用的一系列数据是可取的。

3. 较低温度下硝化甘油爆炸可能性问题的分析

由 F-K 公式计算得 40℃硝化甘油的爆炸临界半径为 18.2m,这样大的容器远比生产和储存条件下的设备要大得多。

夏天,库房室温可达 35℃,此时圆柱形容器的爆前发热 $\Delta T=6.01$℃,即爆炸前每克硝化甘油放热 8.79J(此处取硝化甘油的比热容 $C_p=1.464\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。设硝化甘油 100% 分解放热为 $3138\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$,则放热 $8.79\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$时相应的硝化甘油分解了 0.280%,而达到该分解深度需时间为 6000a(此值系根据 20℃时硝化甘油分解速度常数为 $1.1\times10^{-14}\text{s}^{-1}$,温度系数为 3 时的理论计算值)。

由此可见,在生产和储存条件下,硝化甘油是安定的。

但必须指出,硝化甘油的缓慢热分解是个自加速反应。其反应速度因产物的积累而有一千万倍的变化,此时就有爆炸的可能。例如,因自加速反应,特别是产物的积累(酸的生成引起硝化甘油的水解作用和加速分解作用)使硝化甘油的分解速度增大 10^2、10^4 和 10^6 倍,则由 F-K 式可知:40℃下的爆炸临界半径将由原来的 18.2m 分别缩小到 182cm、18.2cm 和 1.82cm。

因此,可认为化学反应自加速过程的发展乃是硝化甘油在低温下由缓慢热分解过渡到热爆炸的主要因素。

22-7 按照 Frank-Kamenetskii 的凝聚态物质的热爆炸理论,热爆炸的界限条件式可以写成

$$\delta_{界限}=\frac{Q}{\lambda}\frac{E}{RT_0^2}r^2A\exp\left(-\frac{E}{RT_0}\right) \tag{1}$$

式中,Q 为反应的热效应,$\text{J}\cdot\text{cm}^{-3}$;$E$ 为反应的活化能,$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$;$A$ 为指前因子,s^{-1};r 为反应容器的半径,cm;T_0 为反应器壁的温度,K;λ为反应物的热导率,$\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;$R$ 为通用气体常数,$8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$;$\delta_{界限}$为热爆炸的界限准数,它不但随反应器的形状改变,而且是 E/RT_0 的函数:

RT_0/E	0	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
$\delta_{圆柱形}$	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02	2.05	2.12	2.26	2.64
$\delta_{球形}$	3.32	3.33	3.33	3.34	3.36	3.40	3.53	3.78	4.46

如果凝聚态炸药的热分解速度与温度的关系遵循 Arrhenius 方程，且传热仅以导热方式进行，则应用式(1)，结合表中所列特屈儿、泰安和黑索今的热分解动力学和热力学数据，可得泰安、特屈儿和黑索今的热爆炸温度与容器形状和大小的关系曲线。

由图 1 可见，相同直径的储器，球形容器比圆柱形容器更安全些，同时可得出三种炸药的热爆炸规律：容器直径相同时，以Ⅰ最易发生热爆炸，Ⅱ次之，而Ⅲ在 110℃以下根本就不易发生热爆炸(由曲线外延或按式(1)计算均可知，即使圆柱形容器的直径达半米，也无危险性)。

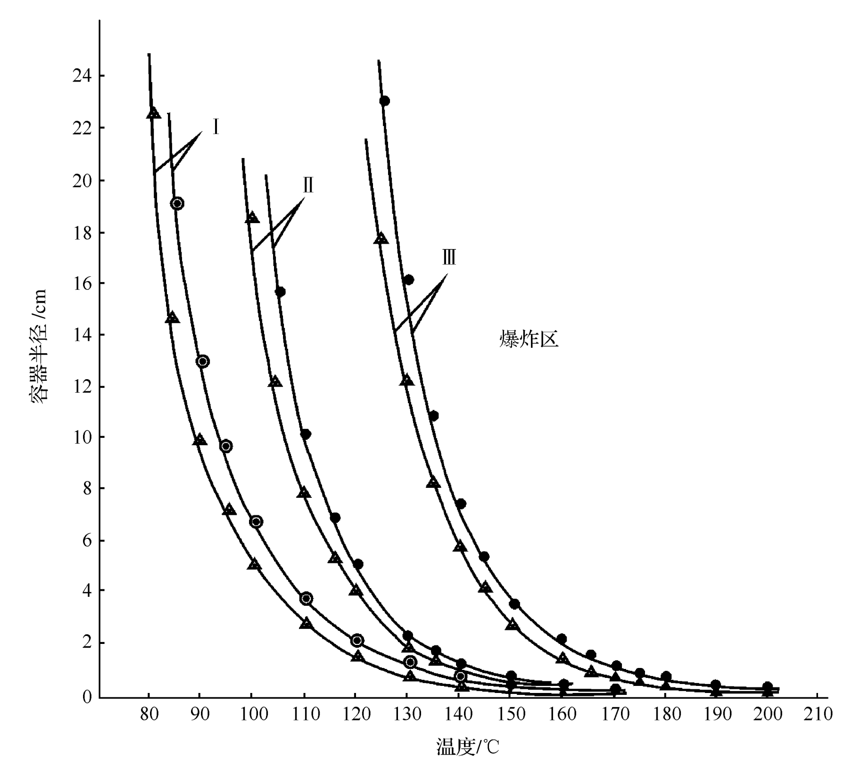


图 1　炸药的爆炸温度与容器大小的关系

-▲-▲-—圆柱形容器；-◉-◉-—球形容器；Ⅰ—特屈儿；Ⅱ—泰安；Ⅲ—黑索今

但必须指出，由于计算过程中忽略了热分解的气体产物的气泡对液相的搅拌作用(即未考虑对流热传导)，而高温下该作用是比较显著的，故在靠近炸药熔点时，按式(1)计算的结果已不够精确，而熔点以上则不适用。此时计算的理论值只有参考价值。同时，我们选取的文献数据和实际情况也有一定出入，一般 E 和 A 值均略为偏高。此外，在式(1)的推导过程中有过许多假设和简化，这些均可导致与实验值的误差(通常 r 值偏小)。特别在小容器中，热分解施于已分解的炸药量和总炸药量的比的影响会比在大容器中更显著，其值不易保持定值，故理论值和实验数据之间的误差可能会更大。

通常，相同直径的储器，按式(1)计算的热爆炸临界温度比实验值要低些，所以，我们认为人们在规定炸药的合成(硝化、精制和干燥)、加工(浇铸、压状和切削加工)和储存等过程的条件时，最好以理论值为依据，因为这样做对预防爆炸和保证操作安全会有更大的把握。

22-8[311] (1) $f(t)$ 表达式的导出途径之一：

$$f(t)=\int_0^t \tau^{-1}(T(t))\mathrm{d}t=\int_{T_0}^{T}\frac{QZE}{C_\mathrm{p}RT^2}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\frac{1}{k}\mathrm{d}T=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\int_{T_0}^{T}\frac{E}{RT^2}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\int_{T_0}^{T}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\mathrm{d}\left(\frac{-E}{RT}\right)=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\Bigg|_{T_0}^{T}=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\left[\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)-\exp\left(\frac{-E}{RT_0}\right)\right]$$

$$=\frac{QZt}{C_\mathrm{p}(T-T_0)}\left[\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)-\exp\left(\frac{-E}{RT_0}\right)\right]\approx\frac{QZt}{C_\mathrm{p}(T-T_0)}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

(2) $f(t)$ 表达式的导出途径之二：

考虑到开始反应时，温度 T_0 较低，反应速率可忽略不计，积分下限 T_0 可视为 0，于是有

$$f(t)=\int_0^t \tau^{-1}(T(t))\mathrm{d}t=\int_0^t\frac{QAE}{C_\mathrm{p}RT^2\exp(E/RT)}\mathrm{d}t$$

$$\overset{T=T_0+kt}{\underset{\mathrm{d}t=\frac{1}{k}\mathrm{d}T}{=\!=\!=}}\int_0^{T_0+kt}\frac{QAE}{C_\mathrm{p}RT^2\exp(E/RT)}\mathrm{d}T\cdot\frac{1}{k}$$

$$\overset{\mathrm{d}\left(-\frac{1}{T}\right)=\frac{1}{T^2}\mathrm{d}T}{=\!=\!=}\frac{QAE}{C_\mathrm{p}Rk}\int_0^{T_0+kt}\frac{1}{\exp(E/RT)}\mathrm{d}\left(-\frac{1}{T}\right)$$

$$\overset{u=\frac{1}{T}}{=\!=\!=}\frac{QAE}{C_\mathrm{p}Rk}\int_{\infty}^{\frac{1}{T_0+kt}}\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{R}u\right)}\mathrm{d}(-u)$$

$$=\frac{QAE}{C_\mathrm{p}Rk}\int_{\frac{1}{T_0+kt}}^{\infty}\exp^{-1}\left(\frac{E}{R}u\right)\mathrm{d}(u)$$

$$=\frac{QAE}{C_\mathrm{p}Rk}\left(-\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{R}u\right)}\right)\Bigg|_{\frac{1}{T_0+kt}}^{\infty}\cdot\frac{R}{E}$$

$$=\frac{QAE}{C_\mathrm{p}Rk}\left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_0+kt}\right)}\right]\cdot\frac{R}{E}$$

$$=\frac{QA}{C_\mathrm{p}k}\left[\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_0+kt}\right)}\right]$$

$$\overset{k=\frac{T-T_0}{t}}{\underset{T=T_0+kt}{=\!=\!=}}\frac{QA}{C_\mathrm{p}\dfrac{T-T_0}{t}}\cdot\frac{1}{\exp\left(\frac{E}{R}\cdot\frac{1}{T_0+kt}\right)}$$

$$=\frac{QA}{C_\mathrm{p}\dfrac{T-T_0}{t}}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

(3) $f(t)$ 表达式的导出途径之三：

视积分下限 T_0 为 0，则有

$$f(t)=\int_0^t \tau^{-1}(T(t))\mathrm{d}t=\int_0^T\frac{QZE}{C_\mathrm{p}RT^2}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\frac{1}{k}\mathrm{d}T=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\int_0^T\frac{E}{RT^2}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\mathrm{d}T$$

$$=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\int_0^T\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\mathrm{d}\left(\frac{-E}{RT}\right)=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\Bigg|_0^T=\frac{QZ}{C_\mathrm{p}k}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)\overset{T=T_0+kt}{=\!=\!=}$$

$$=\frac{QZt}{C_\mathrm{p}(T-T_0)}\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

考虑 $f(t)=1$ 时，$t=t_b$，$T=T_{cr}$，于是有

$$C_p(T_{cr}-T_0)/QAt_b=\exp(-E/RT_{cr})$$

22-9[311]　考虑 $T_{cr}=T_m+\beta P_b$，定义

$$x=(T_m-T_0+\beta P_b)/T_0$$

$$a=\frac{E}{RT_0}$$

$$b=\ln\left(\frac{QAt_b}{C_pT_0}\right)\Rightarrow\frac{QAt_b}{C_pT_0}=e^b$$

$$T_{cr}=T_m+\beta P_b=xT_0+T_0$$

于是有

$$e^{-b}\cdot\frac{1}{T_0}\cdot xT_0=\exp\left(\frac{-E}{R(x+1)T_0}\right)$$

$$e^{-b}x=\exp\left[-\frac{a}{(x+1)}\right]$$

$$\ln x-b=-\frac{a}{(x+1)}$$

$$b-\ln x=\frac{a}{(x+1)}$$

22-10[311]　由力学公式

$$F=ma=m\frac{v}{t}$$

$$v=at$$

力 F 与压力 P 的关系式

$$F=PS$$

知落锤施加含能材料的能量表达式为

$$E_p=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}m\left(\frac{Ft}{m}\right)^2=\frac{1}{2}\frac{F^2t^2}{m}\overset{F=PS}{=\!=\!=}\frac{1}{2}\frac{P^2S_h^2t^2}{m}=\frac{P^2S_h^2t^2}{2m}$$

由 $\dfrac{\dfrac{N}{m^2}m^2s^2}{2kg}=\dfrac{Nm}{2\dfrac{kg}{s^2}m}=\dfrac{J}{2N}=\dfrac{0.5J}{N}$，知 E_p 的单位为 $J\cdot N^{-1}$，即每 N 力产生 0.5J 能量。式中，$S_h=\pi R_h^2$。

含能材料绝热释放能量为

$$E_e=Q\rho\cdot S_h\cdot h$$

由 $J\cdot g^{-1}\cdot g\cdot cm^{-3}\cdot cm^2\cdot cm=J$，知 E_e 的单位为 J。

由 $E_pF=E_e$，得

$$F=\frac{E_e}{E_p}=\frac{Q\rho\cdot S_h\cdot h}{\dfrac{P^2S_h^2t^2}{2m}}=\frac{2Q\rho hm}{P^2S_ht^2}$$

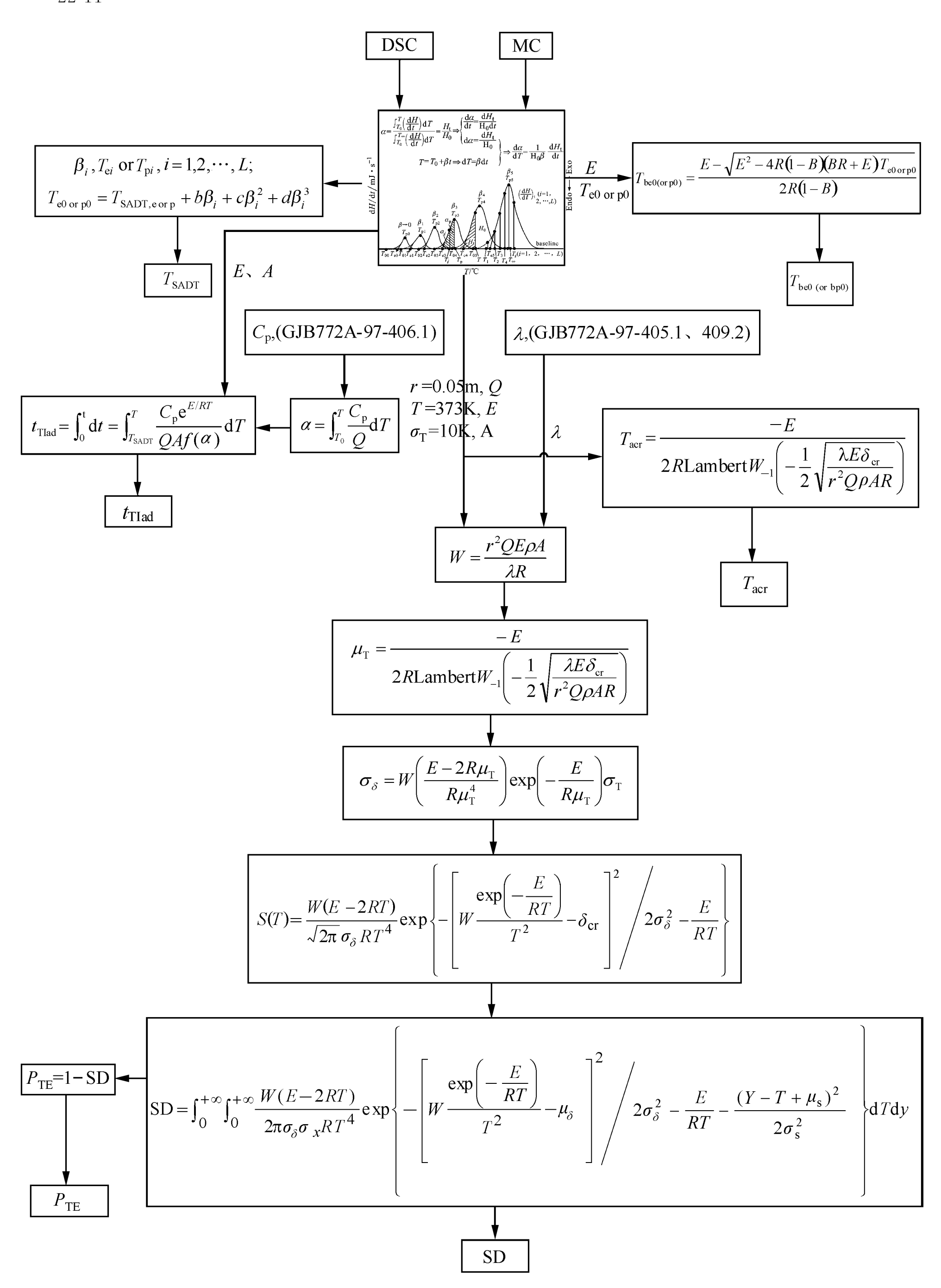
由

$$\frac{2\dfrac{J}{g}\cdot\dfrac{g}{cm^3}\cdot cm\cdot kg}{\dfrac{N}{m^2}\cdot m^2\cdot s^2}=\frac{2J\cdot kg}{N\cdot s^2\cdot cm^2}=\frac{2N\cdot m\cdot kg}{N\cdot s^2\cdot cm^2}=\frac{2N}{N\cdot cm^2}\left(\frac{m\cdot kg}{s^2}\right)=\frac{2N}{N\cdot cm^2}\cdot N=\frac{2N}{cm^2}$$

知 F 的单位为 $N\cdot cm^{-2}$。

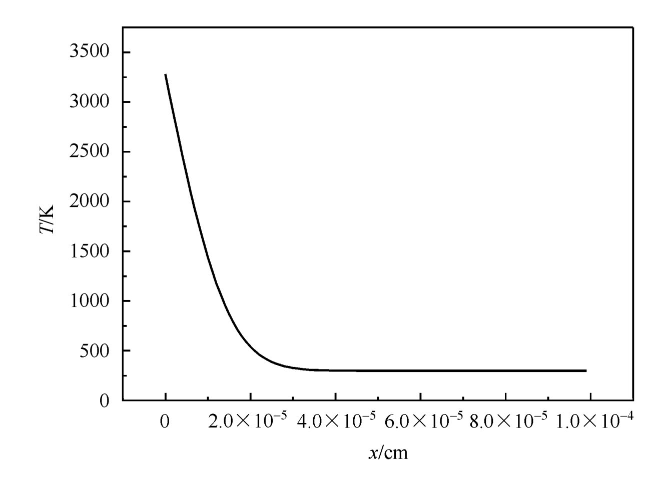
视 F 为撞击引爆判据，知：$F\leqslant 1$ 时，撞击引爆发生；$F>1$ 时，撞击引爆不发生。

22-11[233]


DSC
MC
β_i, T_{ei} or T_{pi}, $i=1,2,\cdots,L$;
$T_{e0\ or\ p0}=T_{SADT,e\ or\ p}+b\beta_i+c\beta_i^2+d\beta_i^3$
T_{SADT}
E、A
E
$T_{e0\ or\ p0}$
$T_{be0(or\ p0)}=\frac{E-\sqrt{E^2-4R(1-B)(BR+E)T_{e0\ or\ p0}}}{2R(1-B)}$
$T_{be0\ (or\ bp0)}$
C_p,(GJB772A-97-406.1)
λ,(GJB772A-97-405.1、409.2)
r=0.05m, Q
T=373K, E
σ_T=10K, A
λ
$t_{TIad}=\int_0^t dt=\int_{T_{SADT}}^{T}\frac{C_p e^{E/RT}}{QAf(\alpha)}dT$
$\alpha=\int_{T_0}^{T}\frac{C_p}{Q}dT$
t_{TIad}
$T_{acr}=\frac{-E}{2R\mathrm{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta_{cr}}{r^2Q\rho AR}}\right)}$
T_{acr}
$W=\frac{r^2QE\rho A}{\lambda R}$
$\mu_T=\frac{-E}{2R\mathrm{Lambert}W_{-1}\left(-\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\lambda E\delta_{cr}}{r^2Q\rho AR}}\right)}$
$\sigma_\delta=W\left(\frac{E-2R\mu_T}{R\mu_T^4}\right)\exp\left(-\frac{E}{R\mu_T}\right)\sigma_T$
$S(T)=\frac{W(E-2RT)}{\sqrt{2\pi}\sigma_\delta RT^4}\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{T^2}-\delta_{cr}\right]^2\Big/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{RT}\right\}$
P_{TE}=1−SD
P_{TE}
$SD=\int_0^{+\infty}\int_0^{+\infty}\frac{W(E-2RT)}{2\pi\sigma_\delta\sigma_xRT^4}\exp\left\{-\left[W\frac{\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)}{T^2}-\mu_\delta\right]^2\Big/2\sigma_\delta^2-\frac{E}{RT}-\frac{(Y-T+\mu_s)^2}{2\sigma_s^2}\right\}dTdy$
SD

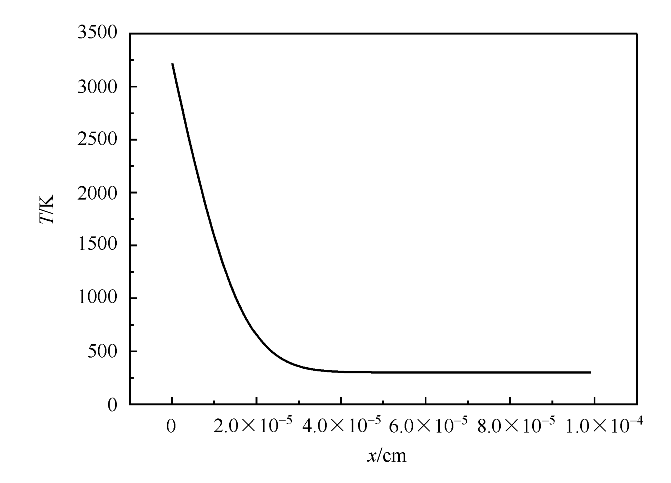
第 23 章　含能材料在爆轰区热作用下的温度响应

23-1　(1)



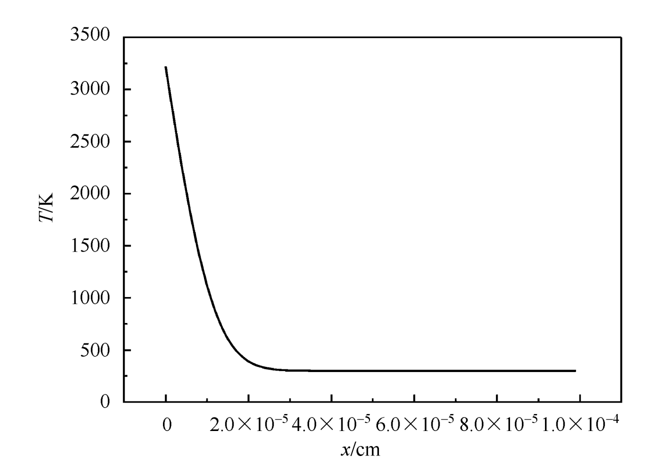
(2) $T=784.15\text{K}$, $x=15.88\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=43.08\mu\text{m}$

23-2　(1)



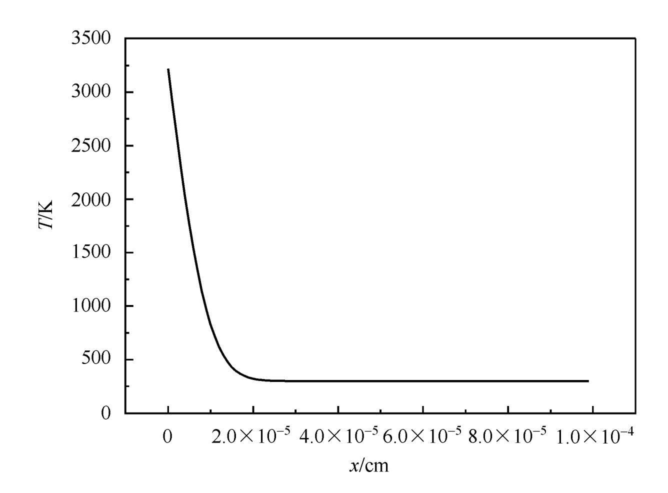
(2) $T=500.04\text{K}$, $x=23.46\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=48.39\mu\text{m}$

23-3　(1)



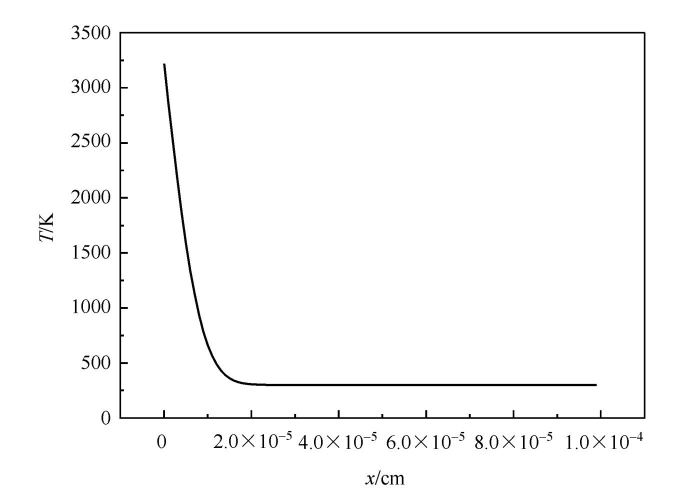
(2) $T=551.35\text{K}$, $x=15.9\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=34.82\mu\text{m}$

23-4　(1)



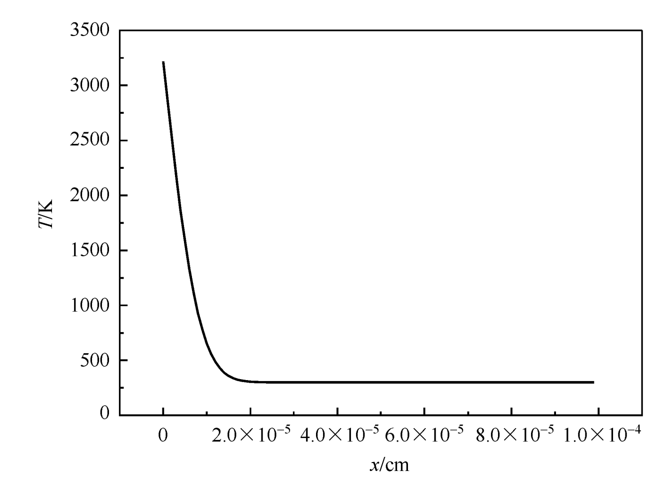
(2) $T=502.64\text{K}$, $x=13.61\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=28.16\mu\text{m}$

23-5 (1)



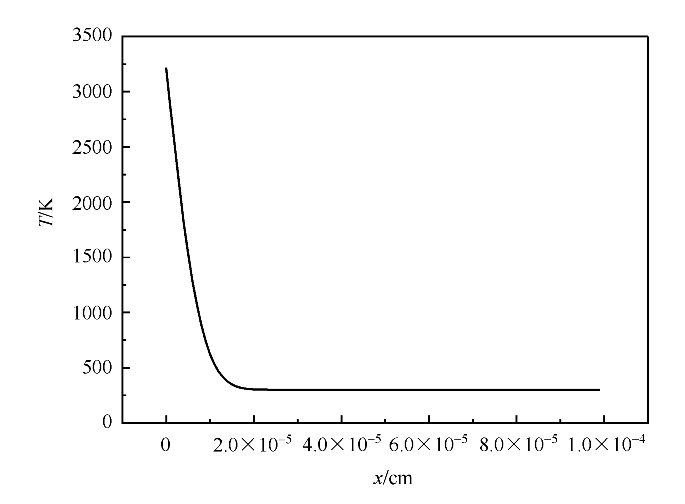
(2) T=494.95K, x=11.92μm; T=300.5K, x=24.44μm

23-6 (1)



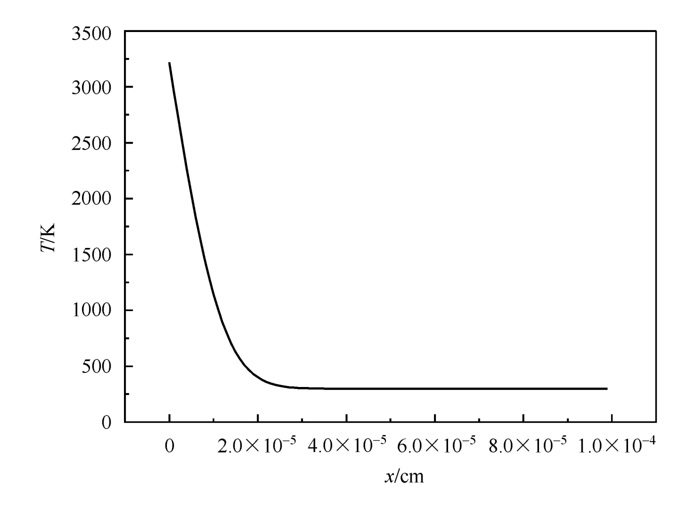
(2) T=494.95K, x=11.84μm; T=300.5K, x=24.28μm

23-7　(1)



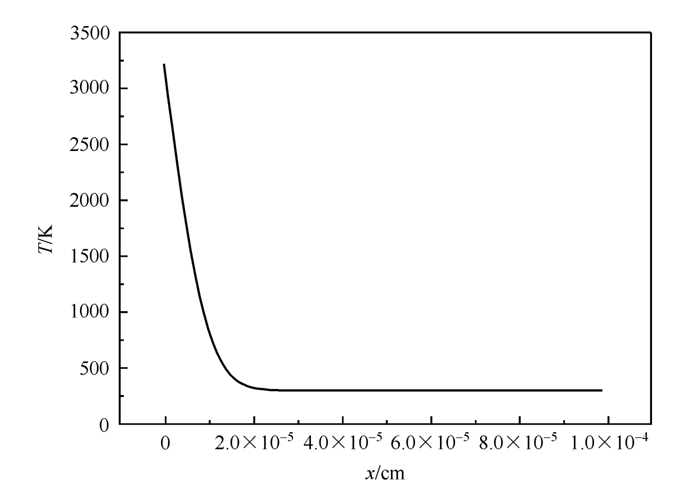
(2) $T=495.55\text{K}$, $x=11.53\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=23.66\mu\text{m}$

23-8　(1)



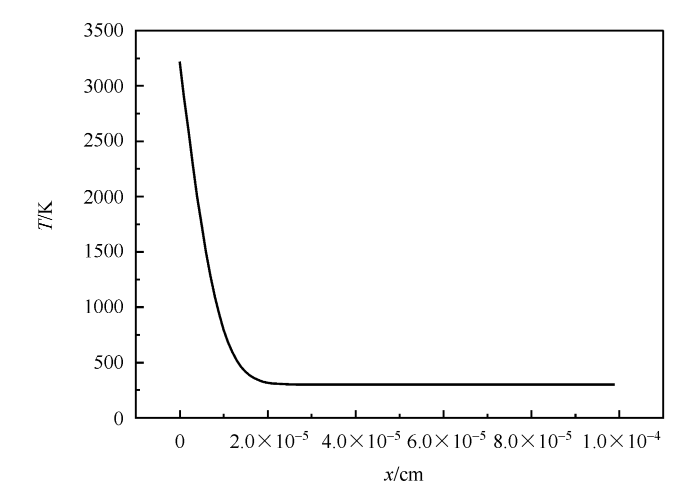
(2) $T=498.00\text{K}$, $x=17.28\mu\text{m}$; $T=300.5\text{K}$, $x=35.56\mu\text{m}$

23-9　(1)



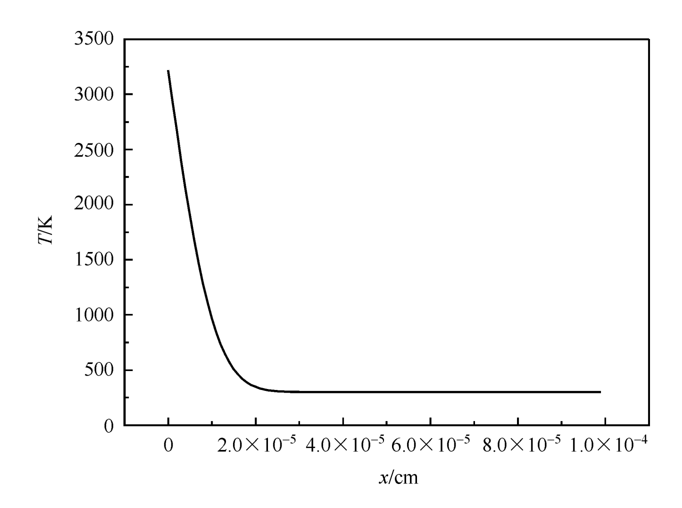
(2) T=473.01K，x=14.33μm；T=300.5K，x=28.54μm

23-10　(1)



(2) T=475.5K，x=13.72μm；T=300.5K，x=27.44μm

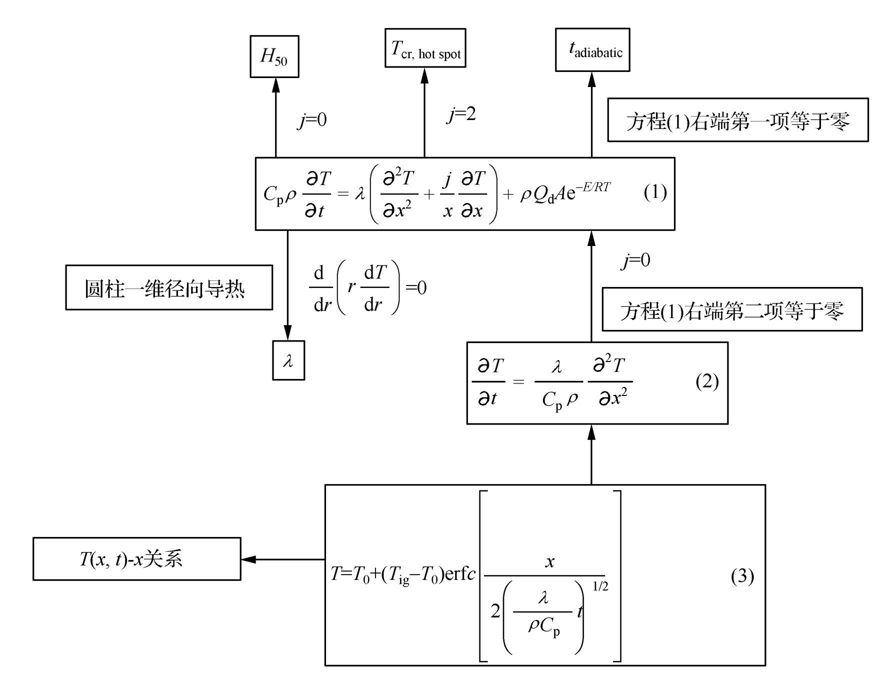
23-11 （1）



（2）T＝494.75K，x＝15.27μm；T＝300.5K，x＝31.30μm

23-12 11 种颗粒体系的 x 值的递减次序：2＞1＞8＞3＞11＞9＞4＞10＞5＞6＞7 与 λ 值的递减次序：2＞8＞1＞3＞11＞9＞10＞4＞5＞6＞7 颇吻合(除 1 与 8，4 与 10 颠倒外)，λ 反映：颗粒体系的热导率越大，温度渗透深度越深，折射：C-H-N-O 炸药中，含 Al 者，含 Al 越多者，λ 值越大，温度渗透深度越深。

23-13



第24章　小药量含能材料的热安全性判据

24-1　(1) 在热作用下，材料发生分解的现象。

(2) 在一定条件下，材料保持其物理和化学性能不发生超过允许范围变化的能力。

(3) 在单纯的热作用下，含能材料在几何尺寸与温度适宜的时候发生的自动且不可控制的爆炸现象。

(4) 又称配伍性。在规定时间内与相同条件下，两种或两种以上物质混合或接触后的体系反应性，与构成该体系的各组分反应性比较，变化程度不超过允许范围内的能力。

(5) 又称内相容性。材料中各组分(包括所含微量杂质等)共存时其物理化学性质发生的变化保持在允许范围内的能力。

(6) 含能材料与其他材料混合或接触后，体系的物理性质如相态、晶态、力学性能的变化不超过允许范围内的能力。

(7) 含能材料与其他材料混合或接触后，体系的化学性质变化不超过允许范围内的能力。

(8) 又称外相容性。含能材料与其他金属(弹壁、壳体等)和非金属材料(高分子包覆层、各种油漆等)相接触时，物理化学性质发生的变化保持不超过允许范围内的能力。

(9) 从含能材料成品验收，到组成该成品的各组分含量以及成品有关物理化学和爆炸或燃烧性能等项指标，降至出厂规格下限的时间。

(10) 从含能材料成品验收到组成该成品的组分含量和成品性能指标降至对应武器系统的技术规格要求的水平下限所经历的一段储存时间。

(11) 从含能材料成品验收到该成品自催化分解前的某一分解深度(如火药中有效安定剂耗至一定含量)降至确保安全存放所必需的水平的一段储存时间。

(12) 含能材料开始加速分解之前的保存时间。

(13) 在一定温度的热作用下，单位质量的含能材料完全分解时释放出的热量。

(14) 含能材料表面析出的结晶物的现象。

(15) 含能材料液体组分从药柱内部迁移到表面形成液滴的现象。

(16) 含能材料在一定试验条件下爆发时的最低温度。

24-2[312]　$\dfrac{\partial t_c}{\partial C_p}=\dfrac{RT_i^2\exp(E/RT_i)}{EAQ_d}=\dfrac{C_p}{C_p}\dfrac{RT_i^2\exp(E/RT_i)}{EAQ_d}=\dfrac{t}{C_p}$

$$\frac{\partial t_c}{\partial T_i}=\frac{C_pR}{EAQ_d}\left[2T_i\exp(E/RT_i)+T_i^2\exp(E/RT_i)\left(-\frac{E}{RT_i^2}\right)\right]=\frac{C_pRT_i^2\exp(E/RT_i)}{EAQ_d}\left[\frac{2}{T_i}-\frac{E}{RT_i^2}\right]$$

$$=t\left(\frac{2}{T_i}-\frac{E}{RT_i^2}\right)$$

$$\frac{\partial t_c}{\partial E}=\left(\frac{C_pRT_i^2}{AQ_d}\frac{\exp(E/RT_i)}{E}\right)'_E=\frac{C_pRT_i^2}{AQ_d}\frac{\exp(E/RT_i)\dfrac{1}{RT_i}\cdot E-\exp(E/RT_i)}{E^2}$$

$$=\frac{C_pRT_i^2e^{E/RT}}{AQ_d}\cdot\frac{\dfrac{1}{RT_i}\cdot E-1}{E}=t\left(\frac{1}{RT_i}-\frac{1}{E}\right)$$

$$\frac{\partial t_c}{\partial A}=\frac{C_pRT_i^2\exp(E/RT_i)}{EQ_d}\cdot\left(-\frac{1}{A^2}\right)=-\frac{t}{A}$$

$$\frac{\partial t_c}{\partial Q_d}=\frac{C_pRT^2\exp(E/RT_i)}{EA}\cdot\left(-\frac{1}{Q_d^2}\right)=-\frac{t}{Q_d}$$

$\sigma_{t_c}=3.73\mathrm{s}$，$E_{\sigma_{t_c}}=\dfrac{\sigma_{t_c}}{t_c}=76.1\%$（当 $T_i=$ 常数时，$\sigma_{t_c}=3.60\mathrm{s}$，$E_{\sigma_{t_c}}=\dfrac{\sigma_{t_c}}{t_c}=73.5\%$）

24-3[312]　$\frac{\partial r}{\partial \lambda}=\frac{1}{2}\left(\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\right)^{-\frac{1}{2}}\cdot\frac{\delta RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}=\frac{1}{2}\cdot\frac{1}{r}\cdot\frac{1}{\lambda}\cdot r^2=\frac{r}{2\lambda}$

$$\frac{\partial r}{\partial T_{env}}=\frac{1}{2}\left(\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\right)^{-\frac{1}{2}}\cdot\frac{\delta\lambda R}{Q_dAE\rho}\left[2T_{env}\exp(E/RT_{env})+T_{env}^2\exp(E/RT_{env})\left(-\frac{E}{RT_{env}^2}\right)\right]$$

$$=\frac{1}{2r}\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\left(\frac{2}{T}-\frac{E}{RT_{env}^2}\right)=\frac{r}{2}\left(\frac{2}{T_{env}}-\frac{E}{RT_{env}^2}\right)$$

$$\frac{\partial r}{\partial E}=\frac{1}{2}\left(\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\right)^{-\frac{1}{2}}\cdot\frac{\delta\lambda RT_{env}^2}{Q_dA\rho}\cdot\frac{\exp(E/RT_{env})\frac{E}{RT_{env}}-\exp(E/RT_{env})}{E^2}$$

$$=\frac{1}{2r}\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\left(\frac{\frac{E}{RT_{env}}-1}{E}\right)=\frac{r}{2}\left(\frac{1}{RT_{env}}-\frac{1}{E}\right)$$

$$\frac{\partial r}{\partial Q_d}=\frac{1}{2}\left(\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{Q_dAE\rho}\right)^{-\frac{1}{2}}\cdot\frac{\delta\lambda RT_{env}^2\exp(E/RT_{env})}{AE\rho}\cdot\left(-\frac{1}{Q_d^2}\right)=\frac{1}{2r}(-r^2)\cdot\frac{1}{Q_d}=-\frac{r}{2Q_d}$$

$$\frac{\partial r}{\partial A}=-\frac{r}{2A}$$

$$\frac{\partial r}{\partial \rho}=-\frac{r}{2\rho}$$

24-4[312]　$\frac{\partial T_c}{\partial \rho}=(-1)\left(\frac{R}{E}\ln\left(\frac{r_1^2\rho Q_dAE}{T_c^2\lambda\delta R}\right)\right)^{-2}\cdot\frac{R}{E}\cdot\frac{T_c^2\lambda\delta R}{r_1^2\rho Q_dAE}\cdot\frac{r_1^2Q_dAE}{T_c^2\lambda\delta R}=-T_c^2\cdot\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{\rho}$

$$\frac{\partial T_c}{\partial Q_d}=-T_c^2\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{Q_d}$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial A}=-T_c^2\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{A}$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial E}=(-1)\left(\frac{R}{E}\ln\left(\frac{r_1^2\rho Q_dAE}{T_c^2\lambda\delta R}\right)\right)^{-2}\cdot\left[\left(-\frac{R}{E^2}\right)\cdot\ln\left(\frac{r^2\rho Q_dAE}{T_c^2\lambda\delta R}\right)+\frac{R}{E}\cdot\frac{T_c^2\lambda\delta R}{r_1^2\rho Q_dAE}\cdot\frac{r^2\rho Q_dA}{T_c^2\lambda\delta R}\right]$$

$$=-T_c^2\left[-\frac{1}{E}\cdot\frac{1}{T_c}+\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{E}\right]=T_c^2\frac{1}{E}\left(\frac{R}{E}-\frac{1}{T_c}\right)$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial r_1}=-T_c^2\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{r_1^2}\cdot 2r_1=-T_c^2\frac{R}{E}\cdot\frac{2}{r_1}$$

$$\frac{\partial T_c}{\partial \lambda}=(-1)\left(\frac{R}{E}\ln\left(\frac{r_1^2\rho Q_dAE}{T_c^2\lambda\delta R}\right)\right)^{-2}\cdot\frac{R}{E}\cdot\frac{T_c^2\lambda\delta R}{r_1^2\rho Q_dAE}\cdot\frac{r_1^2\rho Q_dA}{T_c^2\delta R}\cdot\left(-\frac{1}{\lambda^2}\right)$$

$$=-T_c^2\cdot\frac{R}{E}\cdot\left(-\frac{1}{\lambda}\right)=T_c^2\cdot\frac{R}{E}\cdot\frac{1}{\lambda}$$

24-5　$\frac{\partial T_a}{\partial Q_d}=\frac{1}{C_p}=\frac{T_a}{Q_d}$

$$\frac{\partial T_a}{\partial C_p}=-\frac{Q_d}{C_p^2}=-\frac{T_a}{C_p}$$

24-6　$\frac{\partial E_P}{\partial Q_d}=\frac{1}{Q_d}\cdot\frac{1}{\ln 10}=\frac{0.4342945}{Q_d}$

$$\frac{\partial E_P}{\partial T_{onset}}=-0.38\frac{1}{T_{onset}-298K}\cdot\frac{1}{\ln 10}=\frac{-0.165032}{T_{onset}-298K}$$

24-7　$\frac{\partial S_S}{\partial Q_d}=\frac{1}{Q_d}\cdot\frac{1}{\ln 10}=\frac{0.434\ 294\ 5}{Q_d}$

$$\frac{\partial S_S}{\partial T_{onset}}=-0.72\frac{1}{T_{onset}-298K}\cdot\frac{1}{\ln 10}=-\frac{0.312\ 69}{T_{onset}-298K}$$

24-8　$\frac{\partial I_{pd}}{\partial Q_d}=A\rho e^{-E/523R}=\frac{I_{pd}}{Q_d}$

$$\frac{\partial I_{pd}}{\partial A} = \frac{I_{pd}}{A}$$

$$\frac{\partial I_{pd}}{\partial \rho} = \frac{I_{pd}}{\rho}$$

$$\frac{\partial I_{pd}}{\partial E} = Q_d A \rho e^{-\frac{E}{523R}} \cdot \left(-\frac{1}{523R}\right) = -\frac{I_{pd}}{523R}$$

24-9 $$\frac{\partial T_{(o,e,or\ p)i}}{\partial \beta_i} = a_1 + 2a_2\beta_i + 3a_3\beta_i^2 + \cdots + (L-2)a_{L-2}\beta_i^{L-3} = \sum_{n=1}^{L-2} n a_n \beta_i^{n-1}$$

24-10 $$\frac{\partial T_b}{\partial T_{e0}} = 1$$

$$\frac{\partial T_b}{\partial b} = -\frac{1}{b^2}$$

24-11 $$\frac{\partial T_{be0\ or\ bp0}}{\partial E_{oe\ or\ op}} = \frac{1}{2R} - \frac{1}{2R} \cdot \frac{1}{2}(E_{oe\ or\ op}^2 - 4E_{oe\ or\ op}RT_{e0\ or\ p0})^{-\frac{1}{2}} \cdot (2E_{oe\ or\ op} - 4RT_{e0\ or\ p0})$$

$$= \frac{1}{2R}\left[1 - (E_{oe\ or\ op}^2 - 4E_{oe\ or\ op}RT_{e0\ or\ p0})^{-\frac{1}{2}} \cdot (E_{oe\ or\ op} - 2RT_{e0\ or\ p0})\right]$$

$$\frac{\partial T_{be0\ or\ bp0}}{\partial T_{e0\ or\ p0}} = 0 - \frac{1}{2R} \cdot \frac{1}{2}(E_{oe\ or\ op}^2 - 4E_{oe\ or\ op}RT_{e0\ or\ p0})^{-\frac{1}{2}} \cdot (-4RE_{oe\ or\ op})$$

$$= E_{oe\ or\ op}(E_{oe\ or\ op}^2 - 4E_{oe\ or\ op}RT_{e0\ or\ p0})^{-\frac{1}{2}}$$

24-12 $$\frac{\partial T_{be0\ or\ bp0}}{\partial a_{e0\ or\ p0}} = \frac{(a_{e0\ or\ p0} - 1) - a_{e0\ or\ p0}}{(a_{e0\ or\ p0} - 1)^2} T_{e0\ or\ p0} = \frac{-T_{e0\ or\ p0}}{(a_{e0\ or\ p0} - 1)^2}$$

$$\frac{\partial T_{be0\ or\ bp0}}{\partial T_{e0\ or\ p0}} = \frac{a_{e0\ or\ p0}}{a_{e0\ or\ p0} - 1}$$

24-13 $$\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial E} = 1$$

$$\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial T} = -R\left[\ln\left(\frac{Ah}{k_B T}\right) + T \cdot \frac{k_B T}{Ah} \cdot \frac{Ah}{k_B} \cdot \left(-\frac{1}{T^2}\right)\right] = -R\left[\ln\left(\frac{Ah}{k_B T}\right) - 1\right] = R\left[1 - \ln\left(\frac{Ah}{k_B T}\right)\right]$$

$$\frac{\partial \Delta G^{\neq}}{\partial A} = -RT \cdot \frac{k_B T}{Ah} \cdot \frac{h}{k_B T} = -\frac{RT}{A}$$

24-14 $$\frac{\partial \Delta H^{\neq}}{\partial E} = 1$$

$$\frac{\partial \Delta H^{\neq}}{\partial T} = -R$$

24-15 $$\frac{\partial \Delta S^{\neq}}{\partial \Delta H^{\neq}} = \frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \Delta S^{\neq}}{\partial \Delta G^{\neq}} = -\frac{1}{T}$$

$$\frac{\partial \Delta S^{\neq}}{\partial T} = -\frac{1}{T^2}(\Delta H^{\neq} - \Delta G^{\neq}) = \frac{1}{T^2}(\Delta G^{\neq} - \Delta H^{\neq})$$

24-16 $$\frac{\partial t}{\partial a_1} = 10^{a_1 + b_1 T} \cdot \ln 10 = t\ln 10$$

$$\frac{\partial t}{\partial b_1} = 10^{a_1 + b_1 T} \cdot \ln 10 \cdot T = tT\ln 10$$

$$\frac{\partial t}{\partial T} = 10^{a_1 + b_1 T} \cdot \ln 10 \cdot b_1 = tb_1\ln 10$$

24-17 $$\frac{\partial k}{\partial A} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\frac{\partial k}{\partial E} = Ae^{-\frac{E}{RT}} \cdot \left(-\frac{1}{RT}\right) = k\left(-\frac{1}{RT}\right) = -\frac{k}{RT}$$

$$\frac{\partial k}{\partial T}=A\mathrm{e}^{-\frac{E}{RT}}\cdot\left(-\frac{E}{R}\right)\cdot\left(-\frac{1}{T^2}\right)=\frac{kE}{RT^2}$$

24-18 $$\frac{\partial T_{00,\mathrm{e0,or\ p0}}}{\partial T_{0,\mathrm{e,or\ p}}}=1$$

$$\frac{\partial T_{00,\mathrm{e0,or\ p0}}}{\partial \beta}=-a_1-2a_2\beta-3a_3\beta^2-4a_4\beta^3$$

24-19 $$\frac{\partial t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}{\partial A}=\mathrm{e}^{-\ln A+\frac{E}{RT}}\cdot\left(-\frac{1}{A}\right)=t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}\cdot\left(-\frac{1}{A}\right)$$

$$\frac{\partial t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}{\partial E}=\mathrm{e}^{-\ln A+\frac{E}{RT}}\cdot\frac{1}{RT_{\mathrm{E}}}=t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}\cdot\frac{1}{RT_{\mathrm{E}}}$$

$$\frac{\partial t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}{\partial T_{\mathrm{E}}}=\mathrm{e}^{-\ln A+\frac{E}{RT}}\cdot\frac{E}{R}\left(-\frac{1}{T_{\mathrm{E}}^2}\right)=t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}\cdot\left(-\frac{E}{RT_{\mathrm{E}}^2}\right)$$

24-20 $$\frac{\partial T_{\mathrm{E}}}{\partial E}=\frac{1}{R}[\ln t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}+\ln A]^{-1}=\frac{T_{\mathrm{E}}}{E}$$

$$\frac{\partial T_{\mathrm{E}}}{\partial t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}=\frac{E}{R}(-1)[\ln t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}+\ln A]^{-2}\cdot\left(\frac{1}{t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}\right)=T_{\mathrm{E}}^2\cdot\frac{R}{E}\cdot\left(-\frac{1}{t_{5\mathrm{s\ or\ 1000s}}}\right)$$

$$\frac{\partial T_{\mathrm{E}}}{\partial A}=T_{\mathrm{E}}^2\cdot\frac{R}{E}\cdot\left(-\frac{1}{A}\right)$$

24-21 $$\frac{\partial H_{50}}{\partial \lambda}=-\frac{\frac{1}{2\ln 10}\cdot\lambda^{-1}}{c_1\frac{1}{H_{50}}\cdot\frac{1}{\ln 10}+\frac{-c_3c_4H_{50}^{c_4-1}c_5E}{(T_1+c_3H_{50}^{c_4})^2}}$$

$$\frac{\partial H_{50}}{\partial \rho}=-\frac{\frac{1}{2\ln 10}\cdot\left(-\frac{1}{\rho}\right)}{c_1\frac{1}{H_{50}}\cdot\frac{1}{\ln 10}+\frac{-c_3c_4H_{50}^{c_4-1}c_5E}{(T_1+c_3H_{50}^{c_4})^2}}$$

$$\frac{\partial H_{50}}{\partial Q_{\mathrm{d}}}=-\frac{\frac{1}{2\ln 10}\cdot\left(-\frac{1}{Q_{\mathrm{d}}}\right)}{c_1\frac{1}{H_{50}}\cdot\frac{1}{\ln 10}+\frac{-c_3c_4H_{50}^{c_4-1}c_5E}{(T_1+c_3H_{50}^{c_4})^2}}$$

$$\frac{\partial H_{50}}{\partial E}=-\frac{\frac{c_5}{T_1+c_3H_{50}^{c_4}}}{c_1\frac{1}{H_{50}}\cdot\frac{1}{\ln 10}+\frac{-c_3c_4H_{50}^{c_4-1}c_5E}{(T_1+c_3H_{50}^{c_4})^2}}$$

$$\frac{\partial H_{50}}{\partial A}=-\frac{\frac{1}{2\ln 10}\cdot\left(-\frac{1}{A}\right)}{c_1\frac{1}{H_{50}}\cdot\frac{1}{\ln 10}+\frac{-c_3c_4H_{50}^{c_4-1}c_5E}{(T_1+c_3H_{50}^{c_4})^2}}$$

24-22[313]

$$t_{\mathrm{c}}=\frac{C_{\mathrm{p}}RT_{\mathrm{i}}^2\exp\left(\frac{E}{RT_{\mathrm{i}}}\right)}{EAQ_{\mathrm{d}}}=\left[\frac{1.8\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}\times 8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times(330\mathrm{K})^2}{132\ 000\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times 6.3\times 10^{16}\mathrm{a}^{-1}\times 2400\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}}\right]$$

$$\times\exp\left[\frac{132\ 000\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}}{8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times 330\mathrm{K}}\right]=8.166\times 10^{-20}\mathrm{a}\times\exp(48.11)$$

$$=8.166\times 10^{-20}\mathrm{a}\times 7.845\times 10^{20}=64\mathrm{a}$$

$$r=\left(\frac{\delta\lambda RT_{\mathrm{env}}^2\exp\left(\frac{E}{RT_{\mathrm{env}}}\right)}{Q_{\mathrm{d}}AE\rho}\right)^{\frac{1}{2}}=\left[\frac{2.0\times 0.000\ 40\mathrm{W}\cdot\mathrm{cm}^{-1}\cdot\mathrm{K}^{-1}\times 8.314\mathrm{J}\cdot\mathrm{K}^{-1}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times(330\mathrm{K})^2}{2400\mathrm{J}\cdot\mathrm{g}^{-1}\times 2.0\times 10^9\mathrm{s}^{-1}\times 132\ 000\mathrm{J}\cdot\mathrm{mol}^{-1}\times 1.28\mathrm{g}\cdot\mathrm{cm}^{-3}}\right.$$

$$\times \exp\left[\frac{132\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 330\text{K}}\right]\Big]^{\frac{1}{2}} = [7.38\times 10^{-16}\text{cm}^2\times \exp(52.9)]^{\frac{1}{2}}$$

$$= [7.38\times 10^{-16}\text{cm}^2\times \exp(52.9)]^{\frac{1}{2}}$$

$$= [7.11\times 10^7]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 8.3\times 10^3\text{cm}$$

$$T_c = \left(\frac{R}{E}\ln\left(\frac{r_1^2\rho Q_d A E}{T_c^2\lambda\delta R}\right)\right)^{-1}$$

$$= \left[\frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}{132\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}\times\ln\left(\frac{(30\text{cm}^2)\times 1.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times 2400\text{J}\cdot\text{g}\times 2.0\times 10^9\text{s}^{-1}\times 132\ 000\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(T_c)^2\times 0.000\ 40\text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 2.0\times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)\right]^{-1}$$

$$= 386\text{K}$$

$$T_a = \frac{Q_d}{C_p} = \frac{(2.40\times\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1})}{1.80\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} = 1333\text{K}$$

$$E_p = \lg(Q_{dec}) - 0.38\lg(T_{e0} - 298) - 1.05$$

$$= \lg(2.40\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}) - 0.38\lg(500\text{K} - 298\text{K}) - 1.05$$

$$= 3.38 - 0.38\times 2.31 - 1.05 = 1.45$$

$$S_s = \lg(Q_{dec}) - 0.72\lg(T_{onset} - 298\text{K}) - 0.36$$

$$= \lg(2.40\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}) - 0.72\lg(500\text{K} - 298\text{K}) - 0.36$$

$$= 3.38 - 0.72\times 2.31 - 0.36 = 1.36$$

$$I_{pd} = Q_d A\rho\exp(-E/523R)$$

$$= 2.40\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}\times 2.00\times 10^9\text{s}^{-1}\times 1.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}\times\text{cm}^3\cdot\text{mL}^{-1}\times\text{W}\cdot\text{s}\cdot\text{J}^{-1}$$

$$\times\exp\left(\frac{-132\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 523\text{K}}\right) = 6.144\times 10^{12}\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}\times\exp(-30.357)$$

$$= 6.144\times 10^{12}\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}\times 6.548\times 10^{-14} = 0.40\text{W}\cdot\text{mL}^{-1}$$

$$\frac{\Delta t_c}{t_c} = \left[\left(\frac{\Delta C_p}{C_p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{RT} - \frac{1}{E}\right)^2(\Delta E)^2\right]$$

$$= [(0.0200)^2 + (0.0300)^2 + (0.0121)^2 + (2.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})^2$$

$$\times\left(\frac{1}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 330\text{K}}\times\frac{10^3\text{J}}{\text{kJ}} - \frac{1}{132\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^2\Big]^{\frac{1}{2}}$$

$$= [(0.0200)^2 + (0.0300)^2 + (0.0121)^2 + (2.8)^2\times(0.3643 - 0.0076)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 100\%$$

$$\frac{\Delta r}{r} = \frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{1}{RT_{env}} - \frac{1}{E}\right)^2(\Delta E)^2\right]$$

$$= \frac{1}{2}[(0.300)^2 + (0.0121)^2 + (0.300)^2 + (0.001\ 02)^2 + (2.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})^2$$

$$\times\left(\frac{1}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 300\text{K}}\times\frac{10^3\text{J}}{\text{kJ}} - \frac{1}{132\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}\right)^2\Big]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{1}{2}[(0.300)^2 + (0.0121)^2 + (0.300)^2 + (0.001\ 02)^2 + (2.8)^2\times(0.4009 - 0.0076)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$= 55\%$$

$$\frac{\Delta T_c}{T_c} = \frac{RT_c}{(2RT_c - E)}\left[\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2 + \left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda}\right)^2 + \left(1 - \frac{E}{RT_c}\right)^2\left(\frac{\Delta E}{E}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$= \frac{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 386\text{K}}{2\times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}\times 386\text{K} - 132\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\times 1000\text{J}\cdot\text{kJ}^{-1}}$$

$$\times[(0.00102)^2+(0.0121)^2+(0.0300)^2+(0.0300)^2+(1-39.69)^2\times(0.021)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{3326}{6418-132000}[0.6621]^{\frac{1}{2}}=1.7\%$$

$$\frac{\Delta T_c}{T_c}=\left[\left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2+\left(\frac{\Delta C_P}{C_P}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}=[(0.012)^2+(0.0200)^2]^{\frac{1}{2}}=2.3\%$$

$$\frac{\Delta E_P}{E_P}=\frac{1}{E_P}\left[\left(\frac{0.38\Delta T_{onset}}{(\Delta T_{onset}-298K)}\right)^2+\left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=\frac{1}{0.21}\times\left[\left(\frac{0.38\times 3K}{202K}\right)^2+(0.0121)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=4.76\times[(0.00564)^2+(0.0121)^2]^{\frac{1}{2}}=6.4\%$$

$$\frac{\Delta S_s}{S_s}=\frac{1}{S_s}\left[\left(\frac{0.72\Delta T_{onset}}{(\Delta T_{onset}-298K)}\right)^2+\left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}=\frac{1}{0.12}\times\left[\left(\frac{0.72\times 3K}{202K}\right)^2+(0.0121)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=8.33\times[(0.0107)^2+(0.0121)^2]^{\frac{1}{2}}=13\%$$

$$\frac{\Delta I_{pd}}{I_{pd}}=\left[\left(\frac{\Delta Q_d}{Q_d}\right)^2+\left(\frac{\Delta A}{A}\right)^2+\left(\frac{\Delta\rho}{\rho}\right)^2+\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=\left[(0.0121)^2+(0.0300)^2+(0.00102)^2+\left(\frac{2.8kJ\cdot mol^{-1}\times 10^3 J\cdot kJ^{-1}}{8.314J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}\times 523K}\right)^2\right]^{\frac{1}{2}}$$

$$=[(0.0121)^2+(0.0300)^2+(0.00102)^2+(0.6439)^2]^{\frac{1}{2}}=64\%$$

24-23[312]　准确

24-24　(1) $T_{00}=446.46K$, $T_{e0}=466.46K$, $T_{p0}=485.35K$

(2) $T_{e,10K\cdot min^{-1}}=499.83K$

(3) $E_{e0}=193.0\ kJ\cdot mol^{-1}$, $E_{p0}=203.0\ kJ\cdot mol^{-1}$, $E_K=205.1\ kJ\cdot mol^{-1}$, $A_K=10^{18.67}s^{-1}$

(4) $T_b=495.40K$

(5) $\Delta G^{\neq}=152.46kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=201.06kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=100.14J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(6) $T_a=2170K$

(7) $\Delta S=5.72J\cdot g^{-1}\cdot K^{-1}$

(8) $t_{TIad}=25.99s$

(9) $T_{cr,hot\text{-}spot}=702.29K$

(10) $H_{50}=24.78cm$

(11) 对于无限长平板 $T_{S(T)max}=382.00K$, $T_{acr}=377.40K$, $S_d=71.66\%$, $P_{TE}=28.34\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)max}=387.00K$, $T_{acr}=382.36K$, $S_d=72.62\%$, $P_{TE}=27.38\%$

对于球 $T_{S(T)max}=390.5K$, $T_{acr}=385.49K$, $S_d=73.09\%$, $P_{TE}=26.91\%$

(12) $E_p=1.52$

(13) $S_s=1.42$

(14) $I_{pd}=81.22J\cdot s^{-1}\cdot cm^{-3}$

24-25　(1) $T_{00}=431.41K$, $T_{e0}=456.91K$, $T_{p0}=460.30K$

(2) $T_{e,10K\cdot min^{-1}}=495.04K$

(3) $E_{e0}=164.4\ kJ\cdot mol^{-1}$, $E_{p0}=167.9\ kJ\cdot mol^{-1}$, $E_K=168.5\ kJ\cdot mol^{-1}$, $A_K=10^{15.67}s^{-1}$

(4) $T_b=471.30K$

(5) $\Delta G^{\neq}=144.81kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=164.67kJ\cdot mol^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=43.15J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$

(6) $T_a=2520K$

(7) $\Delta S=6.87\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(8) $t_{\text{TIad}}=10.64\text{s}$ ($n=0$), $t_{\text{TIad}}=10.64\text{s}$ ($n=1$), $t_{\text{TIad}}=10.73\text{s}$ ($n=2$)

(9) $T_{\text{cr,hot-spot}}=714.00\text{K}$

(10) $H_{50}=20.4\text{cm}$

(11) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=350.67\text{K}$, $T_{\text{acr}}=345.84\text{K}$, $S_{\text{d}}=30.42\%$, $P_{\text{TE}}=69.58\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=355.79\text{K}$, $T_{\text{acr}}=350.94\text{K}$, $S_{\text{d}}=43.47\%$, $P_{\text{TE}}=56.53\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=359.02\text{K}$, $T_{\text{acr}}=354.16\text{K}$, $S_{\text{d}}=51.11\%$, $P_{\text{TE}}=48.89\%$

(12) $E_{\text{p}}=1.58$

(13) $S_{\text{s}}=1.49$

(14) $I_{\text{pd}}=453.44\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-26 (1) $T_{\text{e0}}=453.34\text{K}$, $T_{\text{p0}}=454.86\text{K}$

(2) $E_{\text{e0}}=190.50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{p0}}=146.83\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{K}}=146.55\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_{\text{K}}=10^{14.09}\text{s}^{-1}$

(3) $T_{\text{b}}=467.22\text{K}$

(4) $\Delta G^{\neq}=136.86\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=142.77\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=13.00\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_{\text{a}}=1923.4\text{K}$

(6) $\Delta S=4.86\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=1.03\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=734.55\text{K}$

(9) $H_{50}=17.7\text{cm}$

(10) $T_{\text{acr}}=330.03\text{K}$, $S_{\text{d}}=74.52\%$, $P_{\text{TE}}=25.48\%$

(11) $E_{\text{p}}=1.45$

(12) $S_{\text{s}}=1.38$

(13) $I_{\text{pd}}=626.87\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-27 (1) $T_{00}=391.2\text{K}$, $T_{\text{e0}}=434.1\text{K}$, $T_{\text{p0}}=464.5\text{K}$

(2) $E_{\text{e0}}=190.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{p0}}=192.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{K}}=194.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_{\text{K}}=10^{19.51}\text{s}^{-1}$

(3) $T_{\text{b}}=474.2\text{K}$

(4) $\Delta G^{\neq}=136.38\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=190.54\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=116.58\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_{\text{a}}=\dfrac{Q_{\text{d}}}{C_{\text{p}}}=1092.2\text{K}$

(6) $\Delta S=\dfrac{Q_{\text{d}}}{T_{\text{p0}}}=3.32\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=51.5\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=642.6\text{K}$

(9) $H_{50}=17.4\text{cm}$

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=355.5\text{K}$, $T_{\text{acr}}=350.7\text{K}$, $S_{\text{d}}=41.46\%$, $P_{\text{TE}}=58.54\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=360.0\text{K}$, $T_{\text{acr}}=355.2\text{K}$, $S_{\text{d}}=51.82\%$, $P_{\text{TE}}=48.18\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=362.8\text{K}$, $T_{\text{acr}}=358.0\text{K}$, $S_{\text{d}}=57.24\%$, $P_{\text{TE}}=42.76\%$

(11) $E_{\text{p}}=\lg(Q_{\text{d}})-0.38\lg(T_{\text{onset}}-298\text{K})-1.05=1.30$

(12) $S_{\text{s}}=\lg(Q_{\text{d}})-0.72\lg(T_{\text{onset}}-298\text{K})-0.36=1.24$

(13) $I_{\text{pd}}=Q_{\text{d}}A\rho\exp\left(\dfrac{-E}{523R}\right)=3161.6\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-28 (1) $T_{00}=413.3\text{K}$, $T_{\text{e0}}=456.6\text{K}$, $T_{\text{p0}}=467.1\text{K}$

(2) $E_{e0}=203.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{p0}=204.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_K=206.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_K=10^{20.88}\text{s}^{-1}$

(3) $T_b=476.4\text{K}$

(4) $\Delta G^{\neq}=135.93\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=202.62\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=142.76\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_a=1057.1\text{K}$

(6) $\Delta S=3.17\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=3.4\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=633.9\text{K}$

(9) $H_{50}=18.1\text{cm}$

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=362.7\text{K}$, $T_{\text{acr}}=357.9\text{K}$, $S_d=56.42\%$, $P_{\text{TE}}=43.58\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=367.1\text{K}$, $T_{\text{acr}}=362.3\text{K}$, $S_d=62.79\%$, $P_{\text{TE}}=37.21\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=369.9\text{K}$, $T_{\text{acr}}=365.1\text{K}$, $S_d=65.63\%$, $P_{\text{TE}}=34.37\%$

(11) $E_p=1.29$

(12) $S_s=1.24$

(13) $I_{pd}=4430.3\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-29 (1) $T_{00}=415.1\text{K}$, $T_{e0}=428.6\text{K}$, $T_{p0}=458.0\text{K}$

(2) $E_{e0}=150.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{p0}=153.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_K=153.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_K=10^{15.02}\text{s}^{-1}$

(3) $T_b=469.9\text{K}$

(4) $\Delta G^{\neq}=135.91\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=149.99\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=30.74\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_a=1248.2\text{K}$

(6) $\Delta S=3.73\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=52.6\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=712.7\text{K}$

(9) $H_{50}=17.1\text{cm}$

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=341.9\text{K}$, $T_{\text{acr}}=337.1\text{K}$, $S_d=56.96\%$, $P_{\text{TE}}=43.04\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=347.3\text{K}$, $T_{\text{acr}}=342.4\text{K}$, $S_d=65.30\%$, $P_{\text{TE}}=34.70\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=350.7\text{K}$, $T_{\text{acr}}=345.8\text{K}$, $S_d=68.90\%$, $P_{\text{TE}}=31.10\%$

(11) $E_p=1.35$

(12) $S_s=1.30$

(13) $I_{pd}=1279.5\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-30 (1) $T_{00}=421.0\text{K}$, $T_{e0}=430.7\text{K}$, $T_{p0}=457.1\text{K}$

(2) $E_{e0}=132.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{p0}=136.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_K=135.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_K=10^{12.91}\text{s}^{-1}$

(3) $T_b=470.6\text{K}$

(4) $\Delta G^{\neq}=136.00\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=131.60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=-9.63\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_a=1179.1\text{K}$

(6) $\Delta S=3.46\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=8.8\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=783.8\text{K}$

(9) $H_{50}=17.6\text{cm}$

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=331.4\text{K}$, $T_{\text{acr}}=326.5\text{K}$, $S_d=32.66\%$, $P_{\text{TE}}=67.34\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=337.1\text{K}$, $T_{\text{acr}}=332.2\text{K}$, $S_d=47.32\%$, $P_{\text{TE}}=52.68\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=340.7\text{K}$, $T_{\text{acr}}=335.8\text{K}$, $S_d=55.60\%$, $P_{\text{TE}}=44.40\%$

(11) E_p=1.29

(12) S_s=1.22

(13) I_{pd}=634.7J · s^{-1} · cm^{-3}

24-31　(1) T_{00}=429.5K，T_{e0}=436.2K，T_{p0}= 458.0K

(2) E_{e0}=141.9kJ · mol^{-1}，E_{p0}=141.4kJ · mol^{-1}，E_K=140.7kJ · mol^{-1}，A_K= $10^{13.54}$s^{-1}

(3) T_b=471.0K

(4) $\Delta G^{\neq}$= 135.79kJ · mol^{-1}，$\Delta H^{\neq}$=136.89kJ · mol^{-1}，$\Delta S^{\neq}$= 2.41J · mol^{-1} · K^{-1}

(5) T_a= 1090.2K

(6) ΔS= 3.17J · g^{-1} · K^{-1}

(7) t_{TIad}= 6.2s

(8) $T_{cr,hot\text{-}spot}$= 781.1K

(9) H_{50}= 18.6cm

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)max}$=337.7K，T_{acr}=332.8K，S_d=48.55%，P_{TE}=51.45%

对于无限长圆柱 $T_{S(T)max}$=343.5K，T_{acr}=338.5K，S_d=60.46%，P_{TE}=39.54%

对于球 $T_{S(T)max}$=347.0K，T_{acr}=342.1K，S_d=66.05%，P_{TE}=33.95%

(11) E_p=1.26

(12) S_s=1.18

(13) I_{pd}=738.8J · s^{-1} · cm^{-3}

24-32　(1) T_{00}=432.2K，T_{e0}=440.4K，T_{p0}=456.2K

(2) E_{e0}=142.5kJ · mol^{-1}，E_{p0}=141.0kJ · mol^{-1}，E_K=140.3kJ · mol^{-1}，A_K= $10^{13.51}$s^{-1}

(3) T_b=469.2K

(4) $\Delta G^{\neq}$= 135.65kJ · mol^{-1}，$\Delta H^{\neq}$=136.51kJ · mol^{-1}，$\Delta S^{\neq}$= 1.87J · mol^{-1} · K^{-1}

(5) T_a= 1151.5K

(6) ΔS=3.33J · g^{-1} · K^{-1}

(7) t_{TIad}= 4.1s

(8) $T_{cr,hot\text{-}spot}$= 777.1K

(9) H_{50}= 18.4cm

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)max}$=336.9K，T_{acr}=332.0K，S_d=46.61%，P_{TE}=53.39%

对于无限长圆柱 $T_{S(T)max}$=342.6K，T_{acr}=337.7K，S_d=58.99%，P_{TE}=41.01%

对于球 $T_{S(T)max}$=346.2K，T_{acr}=341.3K，S_d=64.93%，P_{TE}=35.07%

(11) E_p=1.28

(12) S_s=1.20

(13) I_{pd}=792.5J · s^{-1} · cm^{-3}

24-33　(1) T_{00}=422.8K，T_{e0}=429.7K，T_{p0}=444.5K

(2) E_{e0}=144.4kJ · mol^{-1}，E_{p0}=150.1kJ · mol^{-1}，E_K=150.0kJ · mol^{-1}，A_K= $10^{14.89}$s^{-1}

(3) T_b=456.0K

(4) $\Delta G^{\neq}$= 133.63kJ · mol^{-1}，$\Delta H^{\neq}$=146.30kJ · mol^{-1}，$\Delta S^{\neq}$= 28.50J · mol^{-1} · K^{-1}

(5) T_a= 1616.5K

(6) ΔS=4.84J · g^{-1} · K^{-1}

(7) t_{TIad}= 41.2s

(8) $T_{cr,hot\text{-}spot}$= 693.5K

(9) H_{50}= 15.0cm

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}$=333.9K, T_{acr}=329.1K, S_d=38.78%, P_{TE}=61.22%

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}$=339.2K, T_{acr}=334.3K, S_d=51.42%, P_{TE}=48.58%

对于球 $T_{S(T)\max}$=342.5K, T_{acr}=337.6K, S_d=58.13%, P_{TE}=41.87%

(11) E_p=1.45

(12) S_s=1.40

(13) I_{pd}=2840.3J·s^{-1}·cm^{-3}

24-34 (1) T_{00}=414.2K, T_{e0}=431.9K, T_{p0}=442.5K

(2) E_{e0}=137.4kJ·mol^{-1}, E_{p0}=136.9kJ·mol^{-1}, E_K=136.2kJ·mol^{-1}, A_K= $10^{13.41}s^{-1}$

(3) T_b=455.1K

(4) $\Delta G^{\neq}$= 132.43kJ·mol^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=132.52kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}$= 0.21J·mol^{-1}·K^{-1}

(5) T_a= 1601.5K

(6) ΔS=4.81J·g^{-1}·K^{-1}

(7) t_{TIad}= 9.3s

(8) $T_{cr,hot\text{-}spot}$= 728.1K

(9) H_{50}= 14.5cm

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}$=323.7K, T_{acr}=318.8K, S_d=14.94%, P_{TE}=85.06%

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}$=329.1K, T_{acr}=324.3K, S_d=26.93%, P_{TE}=73.07%

对于球 $T_{S(T)\max}$=332.5K, T_{acr}=327.7K, S_d=35.72%, P_{TE}=64.28%

(11) E_p=1.45

(12) S_s=1.41

(13) I_{pd}=2238.8J·s^{-1}·cm^{-3}

24-35 (1) T_{00}=417.5K, T_{e0}=427.8K, T_{p0}=442.3K

(2) E_{e0}=144.1kJ·mol^{-1}, E_{p0}=143.5kJ·mol^{-1}, E_K=143.2kJ·mol^{-1}, A_K= $10^{14.26}s^{-1}$

(3) T_b=454.3K

(4) $\Delta G^{\neq}$= 132.23kJ·mol^{-1}, $\Delta H^{\neq}$=139.52kJ·mol^{-1}, $\Delta S^{\neq}$=16.48J·mol^{-1}·K^{-1}

(5) T_a= 1609.0K

(6) ΔS=4.84J·g^{-1}·K^{-1}

(7) t_{TIad}= 12.8s

(8) $T_{cr,hot\text{-}spot}$= 712.0K

(9) H_{50}= 15.2cm

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}$=330.1K, T_{acr}=325.3K, S_d=29.25%, P_{TE}=70.75%

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}$=335.5K, T_{acr}=330.6K, S_d=42.99%, P_{TE}=57.01%

对于球 $T_{S(T)\max}$=338.9K, T_{acr}=334.0K, S_d=51.15%, P_{TE}=48.85%

(11) E_p=1.46

(12) S_s=1.41

(13) I_{pd}=3200.9J·s^{-1}·cm^{-3}

24-36 (1) T_{00}=429.5K, T_{e0}=419.4K, T_{p0}=442.2K

(2) E_{e0}=145.6kJ·mol^{-1}, E_{p0}=149.9kJ·mol^{-1}, E_K=149.9kJ·mol^{-1}, A_K= $10^{15.03}s^{-1}$

(3) T_b=453.6K

(4) $\Delta G^{\neq}=132.41\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=146.22\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=31.23\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(5) $T_a=1681.8\text{K}$

(6) $\Delta S=5.0\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(7) $t_{\text{TIad}}=32.2\text{s}$

(8) $T_{\text{cr,hot-spot}}=691.2\text{K}$

(9) $H_{50}=15.1\text{cm}$

(10) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=334.0\text{K}$, $T_{\text{acr}}=329.1\text{K}$, $S_d=38.86\%$, $P_{\text{TE}}=61.14\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=339.2\text{K}$, $T_{\text{acr}}=334.3\text{K}$, $S_d=51.49\%$, $P_{\text{TE}}=48.51\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=342.5\text{K}$, $T_{\text{acr}}=337.6\text{K}$, $S_d=58.19\%$, $P_{\text{TE}}=41.81\%$

(11) $E_p=1.47$

(12) $S_s=1.43$

(13) $I_{\text{pd}}=4188.2\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-37 (1) $T_{00}=370.67\text{K}$, $T_{e0}=389.02\text{K}$, $T_{p0}=426.46\text{K}$

(2) $T_{e,10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}}=404.29\text{K}$

(3) $E_O=87.86\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_K=85.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_K=10^{8.02}\text{s}^{-1}$

(4) $T_b=\dfrac{E_O-\sqrt{E_O^2-4E_ORT_{e0}}}{2R}=404.50\text{K}$

(5) $\Delta G^{\neq}=125.32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化焓 $\Delta H^{\neq}=81.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化熵 $\Delta S^{\neq}=-102.67\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(6) $T_a=3159.1\text{K}$

(7) $\Delta S=\dfrac{Q_d}{T_{p0}}=8.9916\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(8) $t_{\text{TIad}}=32.27\text{s}$

(9) $T_{\text{cr,hot-spot}}=687.56$ ℃

(10) $H_{50}=7.64\text{cm}$

(11) 对于无限长平板 $T_{S(T)\max}=206.7\text{K}$, $T_{\text{acr}}=255.9\text{K}$, $S_d=1.66\%$, $P_{\text{TE}}=98.34\%$

对于无限长圆柱 $T_{S(T)\max}=266.4\text{K}$, $T_{\text{acr}}=261.5\text{K}$, $S_d=5.16\%$, $P_{\text{TE}}=94.84\%$

对于球 $T_{S(T)\max}=266.4\text{K}$, $T_{\text{acr}}=265.2\text{K}$, $S_d=9.36\%$, $P_{\text{TE}}=90.64\%$

(12) $E_p=1.76$

(13) $S_s=1.76$

(14) $I_{\text{pd}}=2004.2\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-38[227] (1) $T_{00}=446.16\text{K}$, $T_{e0}=468.92\text{K}$, $T_{p0}=473.25\text{K}$

(2) $T_{e,10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}}=500.05\text{K}$

(3) $E_{eO}=126.84\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{pO}=129.18\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_K=127.52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $A_K=10^{11.05}\text{s}^{-1}$

(4) $T_b=488.62\text{K}$

(5) $\Delta G^{\neq}=145.13\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta H^{\neq}=123.58\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta S^{\neq}=-45.53\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(6) $T_a=2748.28\text{K}$

(7) $\Delta S=6.736\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(8) $t_{\text{TIad}}=4.90\text{s}(n=0)$, $t_{\text{TIad}}=4.92\text{s}(n=1)$, $t_{\text{TIad}}=4.95\text{s}(n=2)$

(9) $T_{\text{cr,hot-spot}}=640.02$℃。当 $T_{\text{room}}=300\text{K}$ 时, $T_{\text{cr,hot-spot}}=639.10$℃

(10) $H_{50}=24.49\text{cm}$

(11) 若半径 $r=0.5\text{m}$，密度 $\rho=1.62\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$的 1，1′-DMATZ 的平板、无限长圆柱、球被 323K(标准差 $\sigma_T=10\text{K}$)的气体环境包围热分解，其反应活化能 $E=127520\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，指前因子 $A=10^{11.05}\text{s}^{-1}$，反应热 $Q_d=3.188\times10^6\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$，导热率 $\lambda=0.3244\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，则由热爆炸临界环境温度($T_{acr}$)式[方程(14)]，王鹏-杜志明[15]热安全度(S_d)式[方程(15)～(19)]和热爆炸概率(P_{TE})式[方程(20)]得：对平板，$T_{acr}=335.75\text{K}$，$S_d=33.97\%$，$P_{TE}=26.04\%$；对无限长圆柱，$T_{acr}=342.20\text{K}$，$S_d=73.97\%$，$P_{TE}=26.04\%$；对球，$T_{acr}=346.30\text{K}$，$S_d=76.44\%$，$P_{TE}=23.56\%$

(12) $E_p=1.58$

(13) $S_s=1.48$

(14) $I_{pd}=106.29\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-39[227]　(1) $T_{00}=435.08\text{K}$，$T_{e0}=435.37\text{K}$，$T_{p0}=441.04\text{K}$

(2) $T_{e,10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}}=459.01\text{K}$

(3) $E_{eO}=155.80\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_{pO}=152.81\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$E_K=156.19\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A_K=10^{15.69}\text{s}^{-1}$

(4) $T_b=445.98\text{K}$

(5) $\Delta G^{\neq}=133.17\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta H^{\neq}=152.52\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，$\Delta S^{\neq}=43.88\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(6) $T_a=2870.37\text{K}$

(7) $\Delta S=7.029\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

(8) $t_{TIad}=2.58\text{s}(n=0)$，$t_{TIad}=2.59\text{s}(n=1)$，$t_{TIad}=2.60\text{s}(n=2)$

(9) $T_{cr,hot\text{-}spot}=390.77$℃。当 $T_{room}=300\text{K}$ 时，$T_{cr,hot\text{-}spot}=390.24$℃

(10) $H_{50}=14.38\text{cm}$

(11) 对 2，2′-DMATZ，由 $r=0.5\text{m}$，$\rho=1.62\times10^3\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$，环境温度 323K，$\sigma_T=10\text{K}$，$E=156190\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$，$A=10^{15.69}\text{s}^{-1}$，$Q_d=3.100\times10^6\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$，$\lambda=0.2536\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$，知：对平板，$T_{acr}=330.64\text{K}$，$S_d=57.42\%$，$P_{TE}=42.58\%$；对无限长圆柱，$T_{acr}=335.68\text{K}$，$S_d=64.92\%$，$P_{TE}=35.08\%$；对球，$T_{acr}=338.86\text{K}$，$S_d=68.19\%$，$P_{TE}=31.81\%$

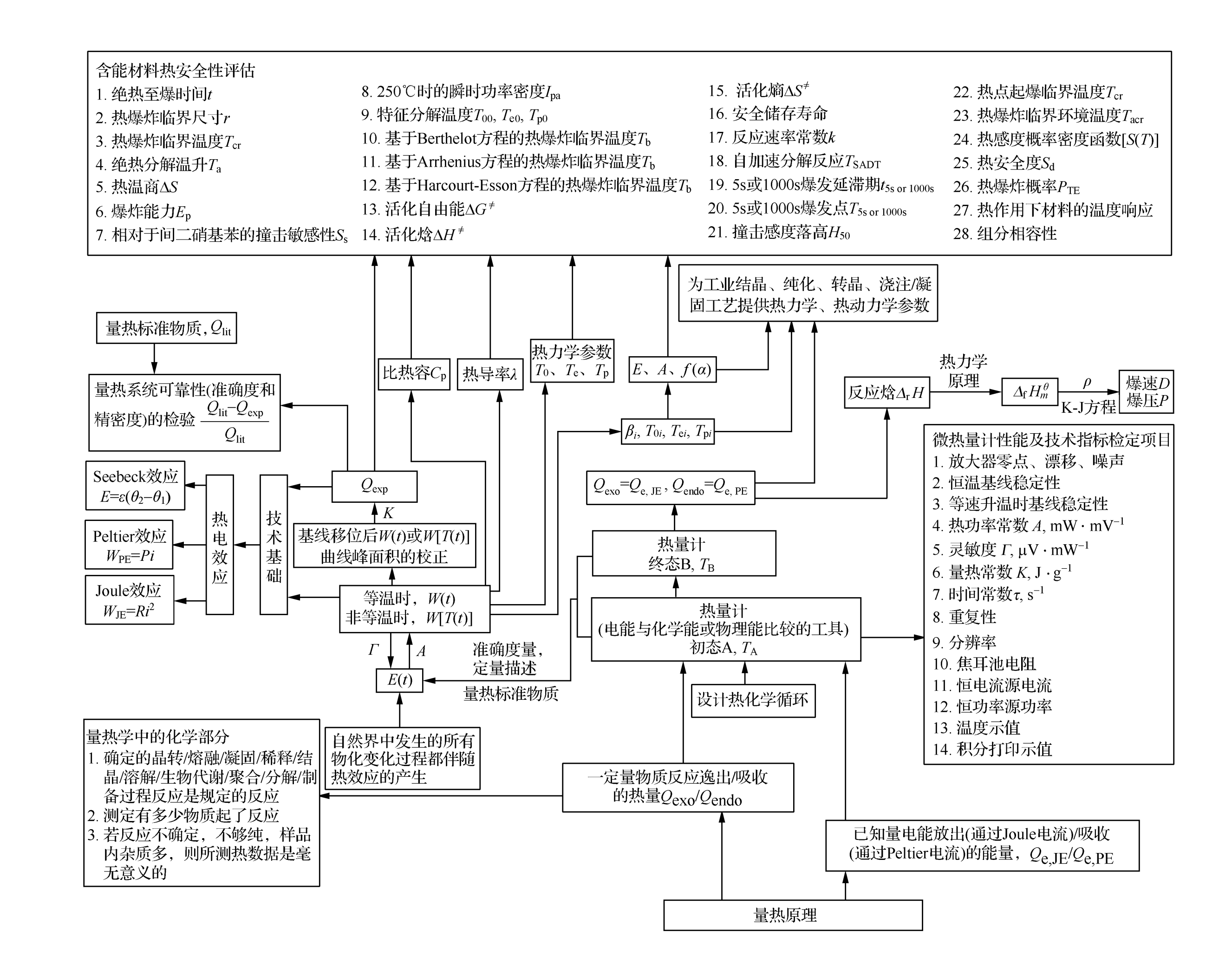
(12) $E_p=1.60$

(13) $S_s=1.54$

(14) $I_{pd}=6177.8\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$

24-40[227]　相同实验条件下，T_{SADT}(1，1′-DMATZ)=468.92K > T_{SADT}(2，2′-DMATZ)=435.37K，T_{b0}(1，1′-DMATZ)=484.00K > T_{b0}(2，2′-DMATZ)=445.98K，t_{TIad}(1，1′-DMATZ)=4.90s ($n=0$) > t_{TIad}(2，2′-DMATZ)=2.58s($n=0$)，H_{50}(1，1′-DMATZ)=24.49cm > H_{50}(2，2′-DMATZ)=14.38cm，T_{cr}(1，1′-DMATZ)=640.02 ℃ > T_{cr}(2，2′-DMATZ)=390.77℃，$\Delta G^{\neq}$(1，1′-DMATZ)=145.13kJ·mol^{-1}>$\Delta G^{\neq}$(2，2′-DMATZ)=133.17kJ·mol^{-1}，对球：T_{acr}(1，1′-DMATZ)=346.30K > T_{acr}(2，2′-DMATZ)=338.86K，S_d(1，1′-DMATZ)=76.44% > S_d(2，2′-DMATZ)=68.19%，P_{TE}(1，1′-DMATZ)=23.56% > P_{TE}(2，2′-DMATZ)=31.81%，E_p(1，1′-DMATZ)=1.58 < E_p(2，2′-DMATZ)=1.60，S_s(1，1′-DMATZ)=1.48 < S_s(2，2′-DMATZ)=1.54 的事实，表明：①1，1′-DMATZ 对热的抵抗能力好于 2，2′-DMATZ；②1，1′-DMATZ 对热是稳定的；③影响二甲基-偶氮四唑热安全的主要因素是甲基在分子中所处的位置

24-41



含能材料热安全性评估
1. 绝热至爆时间t
2. 热爆炸临界尺寸r
3. 热爆炸临界温度T_{cr}
4. 绝热分解温升T_a
5. 热温商ΔS
6. 爆炸能力E_p
7. 相对于间二硝基苯的撞击敏感性S_s
8. 250℃时的瞬时功率密度I_{pa}
9. 特征分解温度T_{00}, T_{e0}, T_{p0}
10. 基于Berthelot方程的热爆炸临界温度T_b
11. 基于Arrhenius方程的热爆炸临界温度T_b
12. 基于Harcourt-Esson方程的热爆炸临界温度T_b
13. 活化自由能$\Delta G^{\neq}$
14. 活化焓$\Delta H^{\neq}$
15. 活化熵$\Delta S^{\neq}$
16. 安全储存寿命
17. 反应速率常数k
18. 自加速分解反应T_{SADT}
19. 5s或1000s爆发延滞期$t_{5s\ or\ 1000s}$
20. 5s或1000s爆发点$T_{5s\ or\ 1000s}$
21. 撞击感度落高H_{50}
22. 热点起爆临界温度T_{cr}
23. 热爆炸临界环境温度T_{acr}
24. 热感度概率密度函数[S(T)]
25. 热安全度S_d
26. 热爆炸概率P_{TE}
27. 热作用下材料的温度响应
28. 组分相容性
量热标准物质, Q_{lit}
量热系统可靠性(准确度和精密度)的检验 $\frac{Q_{lit}-Q_{exp}}{Q_{lit}}$
比热容C_p
热导率λ
热力学参数 T_0、T_e、T_p
E、A、f(α)
为工业结晶、纯化、转晶、浇注/凝固工艺提供热力学、热动力学参数
β_i, T_{0i}, T_{ei}, T_{pi}
反应焓$\Delta_r H$
热力学原理
$\Delta_f H_m^{\theta}$
ρ
K-J方程
爆速D 爆压P
Seebeck效应 $E=\varepsilon(\theta_2-\theta_1)$
Peltier效应 $W_{PE}=Pi$
Joule效应 $W_{JE}=Ri^2$
热电效应
技术基础
Q_{exp}
K
基线移位后W(t)或W[T(t)]曲线峰面积的校正
等温时，W(t) 非等温时，W[T(t)]
Γ
A
E(t)
准确度量，定量描述
量热标准物质
$Q_{exo}=Q_{e,JE}$, $Q_{endo}=Q_{e,PE}$
热量计 终态B, T_B
热量计 (电能与化学能或物理能比较的工具) 初态A, T_A
设计热化学循环
微热量计性能及技术指标检定项目
1. 放大器零点、漂移、噪声
2. 恒温基线稳定性
3. 等速升温时基线稳定性
4. 热功率常数 A, mW · mV^{-1}
5. 灵敏度 Γ, μV · mW^{-1}
6. 量热常数 K, J · g^{-1}
7. 时间常数τ, s^{-1}
8. 重复性
9. 分辨率
10. 焦耳池电阻
11. 恒电流源电流
12. 恒功率源功率
13. 温度示值
14. 积分打印示值
量热学中的化学部分
1. 确定的晶转/熔融/凝固/稀释/结晶/溶解/生物代谢/聚合/分解/制备过程反应是规定的反应
2. 测定有多少物质起了反应
3. 若反应不确定，不够纯，样品内杂质多，则所测热数据是毫无意义的
自然界中发生的所有物化变化过程都伴随热效应的产生
一定量物质反应逸出/吸收的热量Q_{exo}/Q_{endo}
已知量电能放出(通过Joule电流)/吸收(通过Peltier电流)的能量，$Q_{e,JE}/Q_{e,PE}$
量热原理

附录Ⅱ　肼氧混气热自燃条件的理论探讨

肼和氧的混合物是一种新型燃料,关于其自燃的性质已有较多的研究,但是缺乏理论的探讨。如能正确地预言肼-氧混气的热自燃条件,则对于该燃料的使用和防爆是都会有价值的。

朱自强和胡荣祖[314]应用 Frank-Kamenetskii 的热自燃稳定理论,结合混气的热导率和浓度的关系,系统地研究了 Lee 和 Gray 两人所作的肼-氧混气的热自燃实验数据,得到了一系列有趣的结果。

Frank-Kamenetskii 在克服了 Semenov 热自燃理论缺陷的基础上,将容器内部的传热纯粹看做是导热,成功地导出了热自燃稳定理论。这样在 Semenov 自燃条件式中原来不定的传热系数就可用热导率来代替,得到了热自燃条件式

$$\frac{EQA\,a^n r^2}{NRT_0^2\lambda}e^{-\frac{E}{RT_0}} = \delta_{界限} \tag{Ⅱ-1}$$

式中,r 为反应容器的半径;Q、n、E、A 分别为反应的热效应、级数、活化能和指前因子;$\delta_{界限}$ 为热自燃界限准数;a 为每立方厘米中气体的分子数;λ 为气体热导率;T_0 为容器壁的温度,可以近似地等于热自燃温度;R 和 N 分别为通用气体常数和 Avogadro 常数。

因此,一方面运用热自燃的稳定理论可以根据热自燃的实验结果来推断动力学数据,了解其动力学的表观规律,为进一步探讨较详细的反应机理创造条件;另一方面可以进一步计算求作出在热自燃条件下的"压力-组成"和"温度-组成"图;同时也可以定量地来讨论容器大小、表面性质和惰性气体对热自燃的影响。

1. 基本数据的确立

1)热自燃界限准数 $\delta_{界限}$

在 Frank-Kamenetskii 热自燃稳定理论的推导中,认为容器形状一定时,$\delta_{界限}$ 将是一常数。后来根据 Walker 和 Parks 研究的结果,认为 $\delta_{界限}$ 不但随容器形状而异,而且是温度和活化能的函数(表Ⅱ-1)。

表Ⅱ-1　热自燃界限准数和 $\frac{RT}{E}$ 的关系

$\frac{RT}{E}$	0	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
$\delta_{界限}$	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02	2.05	2.12	2.26	2.64

2)反应热效应 Q

已知

$$N_2H_4(g) + O_2(g) = N_2(g) + 2H_2O(g),\quad \Delta H = -1.38\times10^5\,cal$$

则 $Q = 1.38\times10^5\,cal\cdot mol^{-1}$。

3)气体热导率 λ

热导率在热自燃理论计算中起着重要的作用,为此把文中涉及的气体热导率列表如下(表Ⅱ-2～表Ⅱ-5)。

表Ⅱ-2　气态肼的热导率

T / ℃	0	25	100	200	500	1000
$\lambda_{N_2H_4}$ /(10^4 cal·cm^{-1}·s^{-1}·℃$^{-1}$)	3.1	3.49	6.5	7.5	15	30

表Ⅱ-3　氧和氮的热导率

T/℃	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\lambda_{O_2}/(10^4 \text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot℃^{-1})$	0.597	0.775	0.952	1.13	1.29	1.45	1.59	1.74	1.88	1.99	2.12
$\lambda_{N_2}/(10^4 \text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot℃^{-1})$	0.952	0.750	0.895	1.03	1.18	1.32	1.45	1.58	1.71	1.83	1.95

表Ⅱ-4　氩的热导率

T/℃	0	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
$\lambda_{Ar}/(10^4 \text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot℃^{-1})$	0.388	0.502	0.615	0.726	0.831	0.934	1.03	1.13	1.22	1.31	1.39

表Ⅱ-5　氦的热导率

T/℃	−223.2	−167.2	−23.2	26.8	126.8	226.8	326.8
$\lambda_{He}/(10^4 \text{cal}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot℃^{-1})$	1.071	1.743	3.202	3.582	4.256	4.844	5.406

热导性质相差较大的二元混气热导率的计算用经验式

$$\lambda_{混} = \frac{1}{2}\left[X\lambda_1 + (1-X)\lambda_2 + \frac{\lambda_1\lambda_2}{X\lambda_2 + (1-X)\lambda_1}\right] \tag{Ⅱ-2}$$

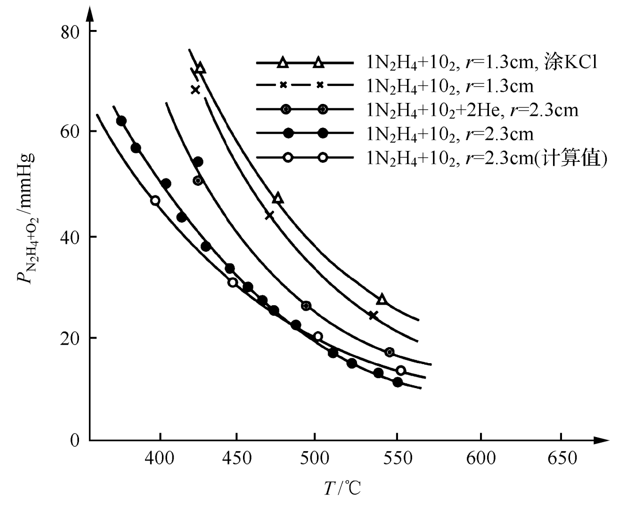
式中，λ_1 和 λ_2 为两种不同气体的热导率；$\lambda_{混}$ 为混气的热导率；X 和 $(1-X)$ 分别为该两种不同气体的分子分数。

至于三种气体组成的混气是按式(Ⅱ-2)先求两种气体的热导率，然后以所得之值再与第三种气体仍按式(Ⅱ-2)计算得到的。

必需指出，在表Ⅱ-2 中所列出的在高温下气态肼的热导率并不是直接测定的数据，而是从分子结构的观点假设肼的热导率和甲醇的热导率相似，然后再按外延的方法得到的。在缺乏直接测定的实验数据时，这样的假设还是比较合理的。并且以后将证实从这些肼的热导率数据计算得到的热自燃条件参数和实验值甚为接近，这也反过来说明上述肼的热导率数据是可取的。

4）反应级数 n、活化能 E 和指前因子 A

在图Ⅱ-1 上列出了 Lee 和 Gray 的肼-氧混气的热自燃实验数据，现以在直径为 4.6cm 的玻璃圆柱形容器中进行的实验为例，混气中肼氧的比例是相等的。

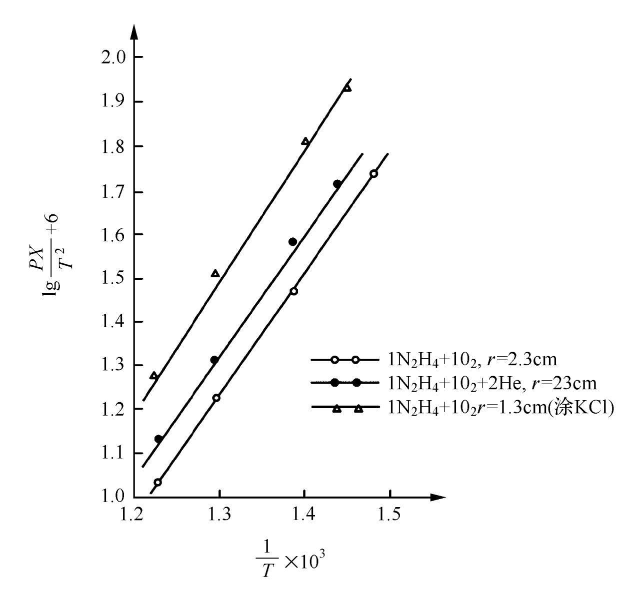


图Ⅱ-1　肼-氧混气的热自燃压力-温度图

根据方程式(Ⅱ-1),对比例相等的双元混气而言,并对式中的浓度 a 用肼氧混气总压 P 代后,取对数可得

$$\lg \frac{PX}{T_0^{1+\frac{2}{n}}} = \frac{0.217E}{nT_0} + \frac{1}{n}\lg \frac{NR\lambda_{混}\ \delta_{界限}}{QAEr^2 10^{19n}} \tag{Ⅱ-3}$$

根据图Ⅱ-1 中的 P-T 曲线换算成 $\lg \frac{PX}{T^2}$ - $\frac{1}{T}\times 10^3$ 的坐标作图得到一直线(图Ⅱ-2)。从上述界限方程式(Ⅱ-3)容易看出反应级数应等于 2。从 Bowen 和 Birley 所作的肼-氧缓慢氧化动力学也得到相类似的结果,认为其反应级数是近于 2 的。从该直线的斜率不难求得反应活化能为 $2.454\times 10^4 \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$。从该直线的截距或在研究的温度范围内(350～550℃)取一平均值(450℃),在图Ⅱ-1 上查出其对应的 P 值,代入式(Ⅱ-3)求得 $A=6.15\times 10^{-12}\text{s}^{-1}\left(\frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}\right)^{-1}$。诚然指前因子是随温度变化的,但如在研究温度范围内反应机理没有变化,A 值可视为常数处理。



图Ⅱ-2　肼-氧混气的 $\lg \frac{PX}{T^2}+6$ - $\frac{1}{T}\times 10^3$ 的关系图

2. 热自燃温度和热自燃压力的关系

以上基本数据确立后,就可以按式(Ⅱ-3)计算不同温度下的热自燃压力,对按等比例的肼氧混气而言,得到的计算值和实验值的比较示于表Ⅱ-6 和图Ⅱ-3。

表Ⅱ-6

P / ℃	400	450	500	550
P/mmHg(计算值)	48.0	29.2	20.0	13.0
P /mmHg(实验值)	50.0	31.0	20.5	13.0

由表Ⅱ-6 或图Ⅱ-3 中可见,理论计算和实验结果的符合是相当理想的。这充分说明肼氧混气的自燃是属于热的性质,而且也证明以上所采用的基本数据是可取的。

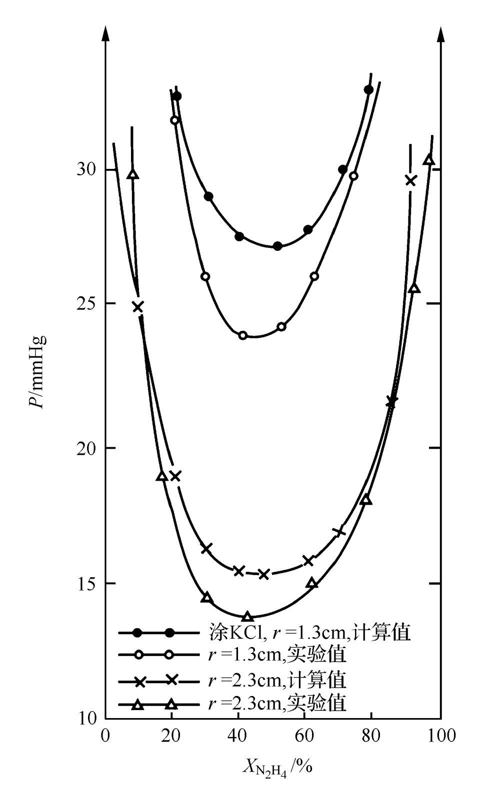
3. 热自燃的界限压力和混气组成的关系

根据式(Ⅱ-3),当反应级数为2时,对不同比例的肼氧混气而言,可以得到

$$P^2=\left(\frac{\delta_{界限}RT_0^4 N e^{E/RT_0}}{EQr^2 A10^{38}}\right)\frac{\lambda_{混}}{X(1-X)}=D\frac{\lambda_{混}}{X(1-X)} \qquad (Ⅱ\text{-}4)$$

取温度为536℃,查得各项和温度有关的基本数据后代入式(Ⅱ-4)可求得 $D=3.85\times10^5$。

将不同的 $X_{N_2H_4}$ 值代入式(Ⅱ-4),可求得在不同组成时的热自燃压力,其结果示于表Ⅱ-7和图Ⅱ-3。



图Ⅱ-3　肼-氧混气的热自燃压力-组成图

表Ⅱ-7　在536℃时肼氧混气的热自燃压力和组成的关系

$X_{N_2H_4}$/%	$\lambda^*_{混}$/(10^4cal·cm^{-1}·s^{-1}·℃$^{-1}$)	P/mmHg(实验值)	P/mmHg(计算值)
5	1.505	30.0	34.9
10	1.510	22.0	25.4
20	1.520	17.8	18.9
30	1.530	15.0	16.7
40	1.540	14.0	15.7
45	1.545	13.7	15.5

续表

$X_{N_2H_4}$/%	$\lambda^*_{混}$/(10^4cal·cm^{-1}·s^{-1}·$℃^{-1}$)	P/mmHg(实验值)	P/mmHg(计算值)
47	1.547	13.8	15.45
50	1.550	14.0	15.45
60	1.560	14.8	15.80
70	1.570	16.5	17.00
80	1.580	19.5	19.50
90	1.590	26.1	26.00
95	1.595	33.0	36.00

注：$\lambda^*_{混}$按计算平均值计算，因肼和氧的热导率是十分接近的。

理论和实验的“压力-组成”曲线的相似性极好，而且在各不同组成时的热自燃压力的绝对值相差也很小，说明式(Ⅱ-4)是有很好的预言性。

关于发生最小的热自燃压力时的混气组成，实验值是当肼的含量为41%发生，理论计算值可按式(Ⅱ-4)微分，求得 $\frac{dP}{dX_{N_2H_4}}=0$，解方程式后得到当肼的含量是49%时发生最小的热自燃压力。这些误差可能是由于 $\lambda_{混}$的计算不是完全和实验数据相符之故，也可能是实验不够精确或混气加入反应器后又部分化合等因素造成。

4. 热自燃的温度和混气组成的关系

当容器大小不变时，混气的总压维持定值，则对研究的肼-氧系统，根据式(Ⅱ-3)可以写成

$$\frac{X(1-X)}{\lambda_{混}}=\frac{C}{P^2}(\delta_{界限}T_0^4e^{E/RT_0}) \qquad (Ⅱ\text{-}5)$$

式中，$C=\frac{RN}{Er^2QA10^{38}}$；将有关数值代入，C值为$1.08\times10^{-13}$。

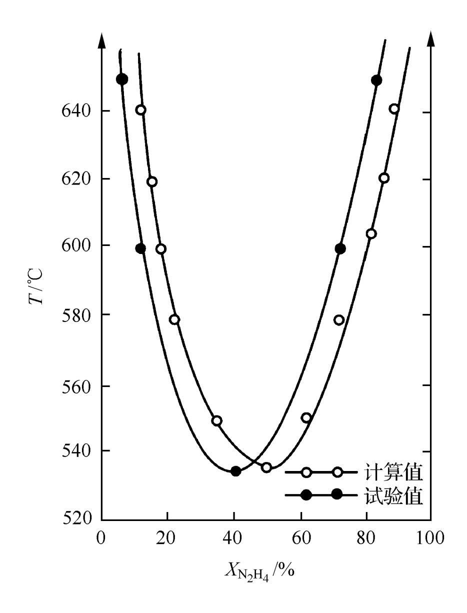
如将 P=13.6mmHg，X=41%等已知值代入式(Ⅱ-5)，用试差法得到 $T_0=811$K，即最小热自燃温度的计算值为534℃，而相同压力下的实验值为536℃。说明可以从式(Ⅱ-5)求得最小热自燃温度值。

如把不同的温度代入式(Ⅱ-5)，可以求得相应的混气组成，在这组成时，在给定的总压和相应的温度下将发生热自燃，所得结果于表Ⅱ-8。

表Ⅱ-8　在13.6mmHg时的肼氧混气的热自燃温度和组成的关系

T/℃		550	580	600	620	640	700
$\frac{X(1-X)}{\lambda_{混}}$		0.145	0.105	0.092	0.0716	0.0555	0.0377
$X^2+bX+c=0$	b	b=0.985	0.986	0.986	0.987	0.989	0.989
	c	c=0.220	0.164	0.164	0.116	0.092	0.066
$X'_{N_2H_4}$		0.640	0.723	0.806	0.850	0.884	0.917
$X_{N_2H_4}$		0.342	0.213	0.178	0.135	0.104	0.07

由表可以看出最后得到的是 X 的二次方程式，说明在自燃区内在一定温度下有相应的两个组成的混气将发生热自燃，这也就是在给定温度压力下的热自燃浓度界限。如将上述数据作图就得“温度-组成”的曲线(图Ⅱ-4)。



图Ⅱ-4 肼-氧混气的热自燃温度和组成图

为了校验理论计算的精确性，根据 Lee 和 Gray 的实验数据，即从“压力-组成”和“压力-温度”的曲线，采用近似作图法(设在不同的温度下“压力-组成”曲线的形式是极相似的)作出了在相同压力下的“温度-组成”实验曲线。同样地画在图Ⅱ-4 上。比较两根曲线容易看出，理论和实验的最小热自燃温度几乎完全相同，而且曲线的形状也十分接近，只是在组成方面有一小的位移。

5. 容器大小和其表面性质对热自燃条件的影响

1) 容器大小的影响

在给定的温度下，对一定组成的混气而言，从式(Ⅱ-1)容易导出

$$rp = \left(\frac{\delta_{\text{界限}} NRT_0^4 \lambda e^{E/RT_0}}{EQA\,10^{38}} \right)^{\frac{1}{2}} = \text{常数} \qquad (Ⅱ\text{-}6)$$

现以图Ⅱ-1 中的实验数据来验证式(Ⅱ-6)，结果列于表Ⅱ-9。

表Ⅱ-9 在定温下等比例的肼氧混气的热自燃压力和容器半径的关系

圆柱体半径 r /cm	T / ℃	P/mmHg	rp 之乘积
1.3	500	36.6	47.0
2.3	500	20.2	46.4
1.3	450	56.6	73.6
2.3	450	31.0	71.3

可见，理论和实验结果是相吻合的。

2) 表面性质的影响

当在玻璃容器上涂了 KCl 后，所得的热自燃压力和温度曲线有所变更(图Ⅱ-1)。如前所述利用热自燃实验结果计算反应级数、活化能和指前因子(图Ⅱ-2)。结果证明反应级数不因涂氯化钾后有所变更，仍为二

级反应,而活化能和指前因子略有变更,活化能改为 2.76×10^{4} cal · mol^{-1},而指前因子为 $3.36\times10^{-11}s^{-1}$ $(mol \cdot number \cdot cm^{-3})^{-1}$。

同样可以进行“压力-组成”曲线的计算,所得结果示于表Ⅱ-10 和图Ⅱ-3。在同样的温度和容器大小条件下,热自燃区有所缩小,这和图Ⅱ-1 中的实验结果是一致的。由计算的结果看来,热自燃区的缩小主要是因器壁涂 KCl 后反应活化能提高较指前因子提高得快,即反应速度常数下降,对同一浓度的反应混气而言,反应速度下降,导致热自燃困难。

表Ⅱ-10 536℃涂有 KCl 圆柱形容器中肼氧混气的热自燃压力和组成关系(r=1.3cm)

$X_{N_2H_4}$/%	P/mmHg
10	44.3
20	32.7
30	29.2
40	27.4
50	27.0
60	27.6
70	30.0
80	34.9
90	45.5

6. 惰性气体对肼氧混气热自燃的影响

当肼氧混气用惰性气体氮稀释后,热自然压力和温度曲线有所变更(图Ⅱ-1)。也用上述方法求反应级数、活化能和指前因子(图Ⅱ-2)。结果表明反应级数不变,并且看出在图Ⅱ-2 上的直线斜率和未加氮时一样,说明活化能值几乎未变。再根据式(Ⅱ-3)求出指前因子值为 $6.85\times10^{-12}s^{-1}(mol \cdot number \cdot cm^{-3})^{-1}$,这和不加惰气时的 $6.15\times10^{-12}s^{-1}(mol \cdot number \cdot cm^{-3})^{-1}$ 也几乎相等。从以上计算结果可以初步认为在肼氧混气中加入惰气后反应机理几乎不变。按此推论再对其他含有别种惰性气体的混气进行热自燃压力的计算,并和 Lee 和 Gray 的试验数据进行对比,所得结果示于表Ⅱ-11。

表Ⅱ-11 不同组成混气的热自燃压力值(容器 r=2.3cm)

混气组成	$P_{N_2H_4+O_2}$/mmHg(实验值)				$P_{N_2H_4+O_2}$/mmHg(计算值)			
	420℃	450℃	500℃	540℃	420℃	450℃	500℃	540℃
$N_2H_4+O_2+2N_2$	39.5	30	19.5	13.3	35.0	27.8	17.7	14.4
$N_2H_4+O_2+2Ar$	—	—	16.2	12.5	—	—	16.2	13.3
$N_2H_4+O_2+10N_2$	—	—	—	10.0	—	—	—	14.1

从计算结果表明惰性气体的加入可能是不影响反应机理,但混气热导率有所改变,导致热自燃压力的变更。

附录Ⅲ　三硝基甲烷热分解过渡到热爆炸的研究

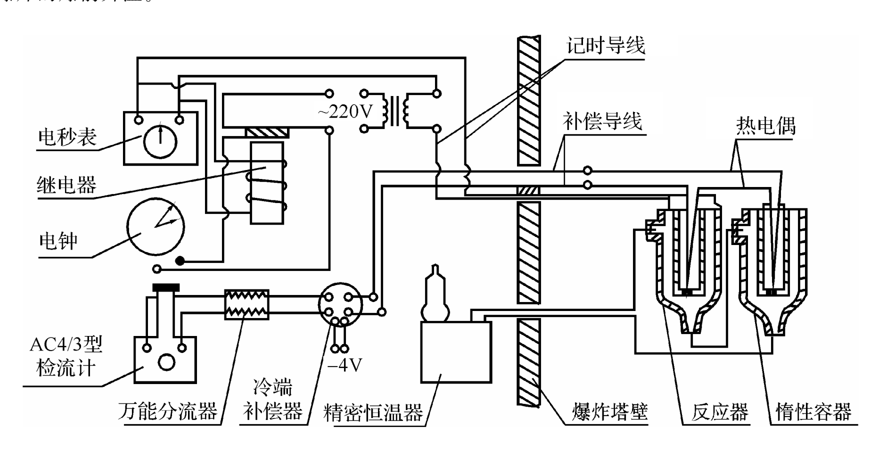
1. 前言

与炸药的热分解和气相热自燃相比,凝聚体系的热爆炸是既复杂又缺少研究的现象。该现象的显著特点在于凝聚态炸药的物理化学变化和与此变化有联系的过程,同时伴随着许多物理现象(如传热、传质等)。因此,给研究工作带来一定的困难。胡荣祖等[315]在容器直径为50～90mm,温度为55～105℃时,进行等温条件下三硝基甲烷(NF)热分解过渡到热爆炸的实验研究,得到了NF热爆炸温度与容器大小关系的经验方程和室温下NF的安全储存期。这对于指导NF的安全储存和稳定性的评价,无疑是有益的。

2. 实验装置和条件

NF为淡黄色液体,比重 $d^{20}=1.59$,系乙炔一次硝化减压蒸馏制得,硝酸和四硝基甲烷含量分别小于1%和0.1%。

研究热爆炸的装置绘于图Ⅲ-1。NF置于带有夹套的不锈钢或玻璃制造的圆柱形反应器中。精密恒温器中加热到实验温度的载热体循环于夹套之间。反应器和软橡皮导管均用石棉保温。反应器和内装甘油的惰性参比容器之间的温差不超过0.5℃,用差热分析原理,以铜-康铜热电偶(直径为0.25mm)为测温元件,测定NF在某一温度下的加热程度。热电偶的一端置于细长而薄壁的玻璃管中,再插入NF里面;另一端则放在惰性容器中。用AC 4/3型直流镜式检流计跟踪温升随时间的变化,以此求出诱导期,记录热分解过程和热爆炸的爆前升温。



图Ⅲ-1　NF热爆炸装置示意图

为了考察加热过程中NF的变化,人为中断某一特定时间的反应,借此确定NF的分解深度,用紫外分析仪检测残液中NF的含量,用容量法测定四硝基甲烷的含量。

反应器内径的测量误差不超过3%。实验在容器直径为50～90mm,温度为55～105℃范围内进行。装药长度 l(确切点讲为 l/d,d为装药直径)预先给定。实验中,取 $l/d=3$,NF量由给定的 l/d 和比重 ρ 按下式求得:

$$m=\rho\frac{\pi d^3}{4}\left(\frac{l}{d}\right) \tag{Ⅲ-1}$$

式中，ρ由比重计(20℃时)测定。

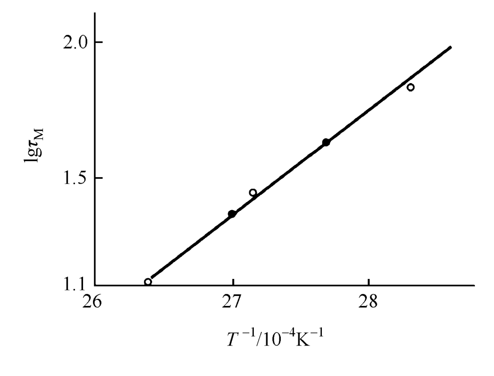
对于给定大小的装药，实验采用“调整”法来选取两个相当于爆炸和非爆炸分解情况的接近温度，取其平均值作为热爆炸的临界温度 T_{cr}，本试验实测 T_{cr} 的精度为±2℃。加热至爆炸的总时间，借助电表和电秒表自动记录。

3. NF的热分解特性

在80～160℃范围内，用 d=45mm的反应器进行热分解试验得到的NF热分解到达最大放热所需时间 τ_M 与温度 T 的关系列在表Ⅲ-1中。由 $\lg\tau_M$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关系(图Ⅲ-2)，证实NF热分解符合一级反应规律。热分解表观活化能 $E=75.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$，表观指前因子 $A=10^{7.54}\text{s}^{-1}$。处理表Ⅲ-1中80℃、87.8℃、94.8℃、97.0℃和105.8℃所对应的时间值，算得NF热分解到达最大放热的温度系数为2.02。

表Ⅲ-1 NF热分解 τ_M 与 T 的关系

T/K	353.2	361.0	368.0	370.2	379.0
τ_M /min	67.8	42.8	28.9	23.3	13.3



图Ⅲ-2 NF热分解达到最大放热所需时间与实验温度的关系

表Ⅲ-2中列出了NF热分解过程中升温和凝聚相的变化数据。由表Ⅲ-2实测数据可见，在热分解过程中，NF含量逐步下降，溶液总酸度和四硝基甲烷含量逐渐上升。随着分解时间的加长，NF由淡黄色逐渐变为红棕色，这可能是分解气体 NO_2 部分地溶于液相之故。

表Ⅲ-2 70.5℃和 d=45mm时NF的温升及中间产物的分析

时间 τ/min	温升 ΔT/℃	中间产物含量/%		总酸度(以 HNO_3 计)
		四硝基甲烷	NF	
0.0	0.0	0.08	96.62	0.00
56.2	0.0	0.08	96.51	0.25
107.7	2.5	0.08	95.21	0.63
126.4	3.5	0.09	94.11	1.2
195.4	5.5	0.12	93.48	3.8
216.0	6.0	0.20	91.80	5.9

续表

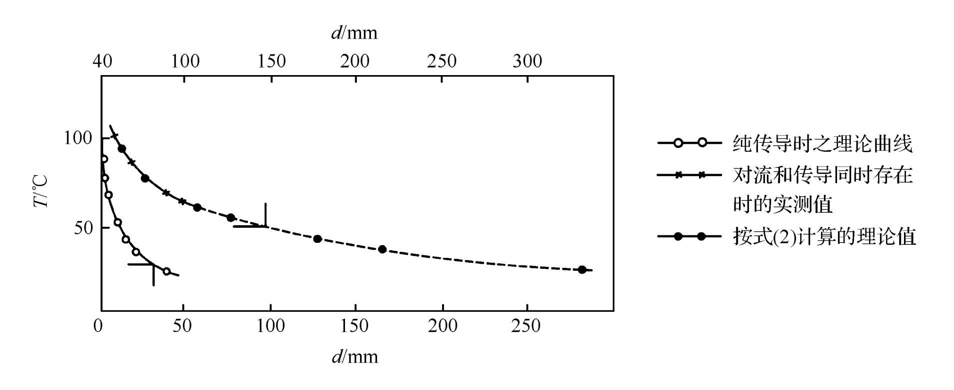
时间 τ/min	温升 ΔT/℃	中间产物含量/%		总酸度（以 HNO_3 计）
		四硝基甲烷	NF	
273.0	8.1	0.31	89.58	6.93
308.2	9.5	0.39	88.78	7.9
323.5	10.8	0.50	86.06	8.06
386.0	9.7	0.52	82.60	10.5

4. NF 热分解过渡到热爆炸的特性值

根据 NF 热分解导致热爆炸的典型实测特性值（一定温度和容器尺寸下的爆前升温和热爆炸延滞期）作的热爆炸温度与容器大小的关系曲线及实测温升与时间关系的曲线分别示于表Ⅲ-3、图Ⅲ-3 和图Ⅲ-4 中。

表Ⅲ-3　NF 热分解导致热爆炸的典型实测数据

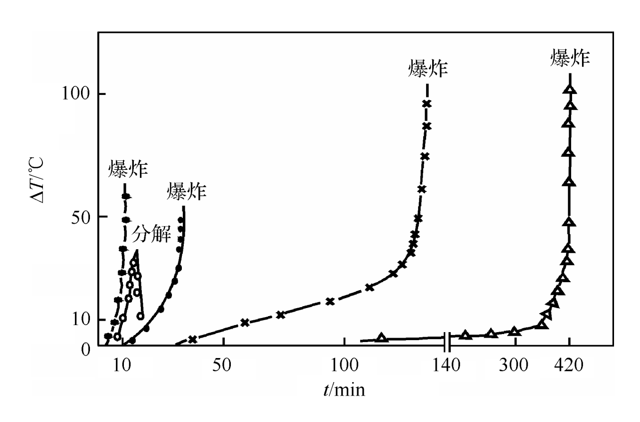
装药直径 d/mm	装药质量 W/g	反应器壁厚度 /cm	试验特性		
			温度/℃	爆前升温/℃	诱导期
50	468	0.5	105.2	58.2	25′35″
60	810	0.5	90.5	50.0	33′50″
80	1920	0.5	70.0	97.8	133′18″
90	2740	0.5	65.2	105.8	440′



图Ⅲ-3　NF 热爆炸温度与容器大小的关系

实验条件表

曲线	d/mm	爆前加热/℃	ΔT/℃
	50	105.2	58.2
	50	104.2	31.0
	60	90.5	50.0
	80	70.0	97.8
	90	65.2	105.8



图Ⅲ-4　NF 热爆炸的爆前加热、热分解温升与时间的关系

这些数据和曲线表明，热积累和热分解反应自加速过程的发展，乃是 NF 在实验温度下由缓慢热分解过渡到热爆炸的主要因素。当储器内因热分解的自身加热作用使体系温度升至 160℃左右时，则 NF 会自行爆炸。自身加热的加速阶段，升温速度十分惊人（～1℃ • s^{-1}），导致体系温度急剧升高，反应过程变得无法控制。爆炸呈现"自燃"和"强爆发"两种情况，前者具有"和缓爆发"的特性，后者有大的破坏力，以致反应器和防护板遭到强烈破坏。

为了从理论上分析热分解过渡到热爆炸的过程特性，假设 NF 的热分解速度与温度的关系遵循 Arrhenius 方程，且传热仅以导热方式进行。这样，热爆炸温度与容器大小的关系就可用 Frank-Kamenetskii 的热爆炸稳定理论公式——方程（Ⅲ-2）计算。

$$r=\left[\frac{\delta_{cr}\lambda RT_0^2}{EQ\rho A}\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}}\tag{Ⅲ-2}$$

式中，r 为反应器或装药半径，mm；Q 为分解反应的热效应，J • cm^{-3}；E 为表观活化能，J • mol^{-1}；A 为表观指前因子，s^{-1}；T_0 为反应器壁的绝对温度；λ 为反应物的热导率，J • cm^{-1} • s^{-1} • K^{-1}；R 为通用气体常数，8.314J • mol^{-1} • K^{-1}；ρ 为反应物的密度，g • cm^{-3}；δ_{cr} 为热爆炸的界限准数，它不但随反应器的形状改变，而且是温度和活化能的函数。一定温度下的 δ_{cr} 值由 $\delta_{cr}=f\left(\frac{E}{RT_0}\right)$ 关系的表列数据（表Ⅲ-4）内插得到。

表Ⅲ-4　热爆炸界限准数 $\delta_{界限}$ 与 $\frac{RT_0}{E}$ 的关系

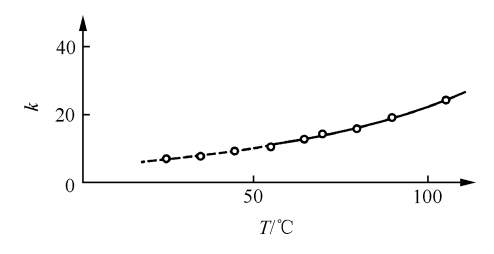
$\frac{RT_0}{E}$	0	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2
$\delta_{圆柱形}$	2.00	2.00	2.00	2.01	2.02	2.05	2.12	2.26	2.64
$\delta_{球形}$	3.32	3.33	3.33	3.34	3.36	3.40	3.53	3.78	4.46

将算得的 NF 热分解动力学参数（E 和 A），以及相关热性能数据（分解热 $Q=2092$J • g^{-1}，热导率 $\lambda=1.26\times10^{-3}$J • cm^{-1} • s^{-1} • K^{-1}，$\rho=1.59$g • cm^{-3}）代入方程（Ⅲ-2），即得图Ⅲ-3 所示的纯传导的理论曲线。该曲线与图Ⅲ-3 中对流和传导同时存在时的实测曲线甚不相合。同一温度下的 d 值，前者小于后者；随着温度增高，后者与前者的 d 值比也增大。若将 d 值比视为有效传热系数增大的倍数 k，则可得图Ⅲ-5 中 k 与温度的关系曲线。该曲线表明，k 值是随着温度升高而递增的。这可能是 NF 热分解过程中气体产物的气泡对液相的搅拌作用随温度升高而加剧的缘故。由此可知，k 值的变化可能是导致方程（Ⅲ-2）计算值与本文实测值不相符的主要因素。有鉴于此，引 k 入方程（Ⅲ-2）中，建立一个使计算值与表Ⅲ-3 实测值相吻合的如

下经验方程：

$$d = 20k\left[\frac{\delta_{cr}\lambda RT_0^2}{EQ\rho A}\exp\left(\frac{E}{RT_0}\right)\right]^{\frac{1}{2}} \tag{Ⅲ-3}$$

在65～105℃范围内按此方程计算的 d 值均落在图Ⅲ-3实测曲线上。较低温度下的 d 值可由图Ⅲ-5曲线外推求 k，再解方程(Ⅲ-3)得到。例如，外推图Ⅲ-5曲线得25℃、35℃和45℃的 k 值分别为8、9和10，再将这些 k 值和其他相关值代入方程(Ⅲ-3)，即得这三个温度下的储器直径分别为328mm、207mm和176mm。其中45℃时的计算值与 d=165mm，l/d=3的模拟实测值颇吻合，佐证方程(Ⅲ-3)有一定的可靠性。必须指出，方程(Ⅲ-3)的计算值与实验值有较好的一致性，这并非偶然，而是和NF的热分解动力学规律及其有效传热有关。



图Ⅲ-5　k 与温度的关系

5. NF的安全储存期

由于同一相态下物质热分解反应的温度系数变化甚微(至少凭经验)，因此，有理由认为80～105.8℃范围内NF热分解到达最大放热的温度系数同样适用于25～65.2℃的温度区间。由此算得25℃和装药直径为90mm时NF的安全储存期

$$\tau_{25} = \frac{440\times(2.02)^4}{60\times 24} = 5\text{d} \tag{Ⅲ-4}$$

存放5d以上就有可能出现热分解过渡到热爆炸的危险性。这一结论，后被储器直径 d=280mm，l/d=1.5的NF库存5d后即发生爆燃的事实所印证，这里有必要强调指出，影响安全储存期的除了储存温度这一主要因素外，还与NF的数量、容器的尺寸和形状，以及有效传热等条件密切相关。

6. 结论

(1) 热积累和热分解反应自加速过程的发展乃是NF在较低温度下由缓慢热分解过渡到热爆炸的主要因素。

(2) 25℃和储器直径90mm时，工业NF的安全储存期为5d。

(3) 热分解过渡到热爆炸过程的研究，可引出凝聚炸药的热爆炸温度与容器大小之间的关系，由此关系可求出其他给定温度下的热爆炸临界尺寸，反之亦然。据此可进一步采取适当的安全措施，借以有效地防止爆炸事故。